

Zur quantitativen Bestimmung kleiner Zusätze zu Alkalihalogenidkristallen

Von E. Mollwo und R. W. Pohl

(Mit 1 Abbildung)

E. Madelungs Vorliebe für Probleme des Kristallbaues sowie seine Erfolge auf diesem Gebiete sind bekannt. Trägt doch z. B. eine für das Verständnis des Ionenkristallbaues wichtige Konstante seinen Namen. Es erscheint uns daher nicht unangebracht, in diesem Festheft über eine Arbeit zu berichten, die Änderungen im Kristallbau eines Alkalihalogenids behandelt. Der Zweck dieser Untersuchung ist es, ein neues Eichverfahren für die optische Mengenbestimmung kleiner Zusätze zum Kristallmaterial zu entwickeln.

Seit vielen Jahren werden in unserem Institut photochemische Umsetzungen sowie Fragen der Elektronenleitung in Alkalihalogenidkristallen untersucht. Stets spielen dabei gewisse äußerst geringe Zusätze zum reinen Kristallmaterial eine entscheidende Rolle. Für ihren Nachweis ist wegen der kleinen Konzentration der einfachste, oft allein mögliche Weg die Ausmessung des optischen Absorptionsspektrums. Handelt es sich dabei um eine einfache glockenförmige Absorptionsbande, so kann man nach einer Formel der Dispersionstheorie auch eine quantitative Bestimmung vornehmen. Die Formel lautet

$$(1) \quad N = A \cdot K_{\max} \cdot H.$$

Dabei bedeutet N die Zahl der Absorptionszentren pro Kubikzentimeter, K_{\max} die Absorptionskonstante im Bandenmaximum gemessen in cm^{-1} , H die Halbwertsbreite in $e\text{-Volt}$, und A eine aus der Dispersionstheorie folgende Konstante der Größenordnung $10^{16} \text{ cm}^{-2} \cdot e\text{-Volt}^{-1}$.

Leider gehen in die Herleitung dieser Konstanten A verschiedene kaum nachprüfbare Annahmen über den Absorptionsmechanismus ein. Daher bleibt eine Mengenbestimmung auf diesem Wege stets mehr oder weniger unsicher. Um die einfache optische Methode auch quantitativ ausnutzen zu können, bleibt daher nur eine Eichung mit irgendeinem anderen Verfahren übrig.

Als solche Eichverfahren sind bisher von uns zwei verschiedene angewendet worden, ein elektrisches und ein chemisches. Beide

wurden benutzt zur Messung der Zahl der Farbzentren, also in Alkalihalogenidkristallen überschüssiger Alkaliatome. Das elektrische Verfahren beruhte auf der Ausmessung der Stromzeitkurve beim Auswandern der Farbzentren aus dem Kristall im elektrischen Felde. Das Ergebnis der Messungen war recht unsicher, da der Leitungsmechanismus noch nicht genügend geklärt war¹⁾. Man fand für das Verhältnis der elektrisch und optisch gemessenen Mengen

$$\frac{N_{\text{elektrisch}}}{N_{\text{optisch}}} = \text{Werte zwischen 1 und 2.}$$

Beim chemischen Verfahren wurden die farbzentrenhaltigen Kristalle in Wasser aufgelöst, die Alkalität der Lösung nach einem empfindlichen kolorimetrischen Verfahren bestimmt und daraus die Zahl der Alkaliatome berechnet. Dabei ergab sich beispielsweise für den Fall der Farbzentren in $\text{KCl}^{2)}$

$$\frac{N_{\text{chemisch}}}{N_{\text{optisch}}} = 1,24.$$

Der aus der Dispersionstheorie folgende Wert der Konstanten A für die Farbzentrenbande in KCl beträgt $1,06 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2} \cdot e\text{-Volt}^{-1}$.

Als drittes haben wir jetzt ein Eichverfahren ausgearbeitet, das man als gasvolumetrisches bezeichnen kann. Es beruht auf folgender Beobachtung³⁾: Zahlreiche Zusätze zum Schmelzfluß von Alkalihalogenidkristallen lassen sich in geringer Konzentration in den festen Kristall einbauen. Läßt man in einen solchen Kristall bei hoher Temperatur einen weiteren Stoff hineindiffundieren, so beobachtet man oft chemische Umsetzungen im festen Körper⁴⁾. Dabei entstehen unter Umständen neue Stoffe, die sich nicht in dem Maße im Kristallmaterial auflösen, wie es die Ausgangssubstanzen taten. Dann tritt eine Ausscheidung ein. Ist der auszuschcheidende Stoff ein Gas, so bildet sich im Kristall eine große Anzahl kleiner kubischer Hohlräume. Sie liegen mit ihren Flächen parallel den Spaltflächen des Kristalls. Das ganze Kristallstück vergrößert dadurch sein Volumen oft um mehrere Prozent. In den kleinen Hohlkristallen befindet sich das ausgeschiedene Gas unter dem Druck einiger Atmosphären. Das sieht man leicht beim Auflösen des Kristalls in Wasser. Es entsteht dabei aus jedem Hohlkristall eine Gasblase. Das Volumenverhältnis läßt sich bequem mit dem Mikroskop ausmessen und liefert direkt den Druck im Inneren der Hohlkristalle, Abb. 1.

1) E. Mollwo u. W. Roos, Gött. Nachr. Math.-Phys. Kl. (N. F.) 1. S. 107. 1934.

2) F. G. Kleinschrod, Ann. d. Phys. [5] 27. S. 97. 1936.

3) E. Mollwo, Gött. Nachr. Math.-Phys. Kl. S. 51. 1941.

4) z. B. Sait Akpinar, Ann. d. Phys. [5] 37. S. 429. 1940.

Um die auf den Gesamtkristall bezogene Konzentration des ausgeschiedenen Gases zu bestimmen, braucht man also nur das Verhältnis Gesamtvolumen der Hohlkristalle zum Gesamtkristallvolumen zu messen, und mit dem Druck im Innern der Hohlkristalle zu reduzieren. Wegen der geringen Größe der Hohlkristalle, Kantenlänge

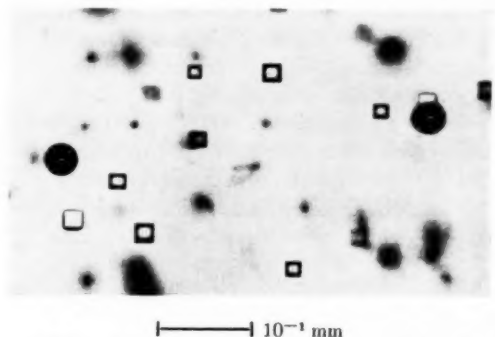
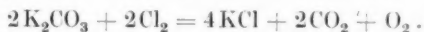


Abb. 1. Beim Auflösen des Kristallstückes entsteht aus jedem Hohlkristall eine Gasblase. Lösungsmittel: Glycerin + Wasser, 10:1

etwa 10^{-2} mm, lassen sich so noch sehr kleine Gaskonzentrationen genau bestimmen.

Mit Hilfe dieses Verfahrens hat jetzt Knoop¹⁾ eine Eichung der optischen Konzentrationsbestimmung ausgeführt, und zwar für einen Zusatz von K_2CO_3 zu KCl. Durch diesen Zusatz erhält der KCl-Kristall im ultravioletten Spektralgebiet eine glockenförmige Absorptionsbande mit einem Maximum bei $204\text{ m}\mu$. Wir haben sie nach früheren Absorptionsmessungen²⁾, sowie nach photochemischen Untersuchungen³⁾ der K-O-Bindung zuzuschreiben. Läßt man in einen solchen Kristall bei hoher Temperatur Chlor hineindiffundieren, so verschwindet die Absorptionsbande praktisch vollständig, und es entstehen die oben erwähnten Hohlkristalle. Irgendeine neue Absorptionsbande war in dem Spektralbereich $\lambda > 190\text{ m}\mu$ nicht festzustellen. Die Umsetzung lautet in chemischer Schreibweise:



Das ausgeschiedene Gas ist also ein Gemisch von CO_2 und O_2 , und zwar entsprechen drei ausgeschiedenen Gasmolekülen ($2CO_2 + O_2$)

1) E. Knoop, erscheint demnächst.

2) A. D. v. Lüpke, Ann. d. Phys. [5] **21**, S. 1, 1934.

3) E. Mollwo, Gött. Nachr. Math.-Phys. Kl. (N. F.) **3**, S. 149, 1939.

zwei im Kristall eingebaute Zusatzmoleküle ($2\text{K}_2\text{CO}_3$). Man muß also die gemessene Gasmolekülkonzentration mit $\frac{2}{3}$ multiplizieren, um die Konzentration der umgewandelten Zusatzmoleküle zu erhalten.

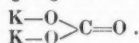
In zahlreichen Versuchen, wegen der Einzelheiten verweisen wir auf die Dissertation von Knoop, wurde folgendes festgestellt: Die mit Hilfe der Hohlkristalle bestimmte Gaskonzentration war nach vollständiger Umsetzung bei gleichem Kristallmaterial stets dieselbe. Es kam nicht darauf an, in welchem Chlordruck oder wie lange erhitzt wurde. Demnach ist die Löslichkeit der ausgeschiedenen Gase außerordentlich klein. Sie kann vernachlässigt werden. Das war auch nach früheren Versuchen zu erwarten¹⁾. Quantitativ ergaben sich für ein ausgeschiedenes Gasmolekül oder 0,67 im Kristall eingebaute K_2CO_3 -Moleküle 1,02 optisch gemessene Absorptionszentren [Formel (1)]. Dieser Wert wurde in dem Konzentrationsbereich von $3,5 \cdot 10^{16}$ bis $7 \cdot 10^{17}$ K_2CO_3 -Molekülen pro Kubikzentimeter mit Abweichungen

Tabelle 1

Optisch gemessene Absorptionszentren pro cm ³	Anzahl pro cm ³	Mittleres Volumen in cm ³	Hohlkristallvol. (Gesamtkristallvol.)	Druck in den Hohl- kristallen in Atm.	Gas- moleküle pro cm ³	K ₂ CO ₃ - Moleküle pro cm ³	K-O-Bin- dungen pro cm ³
	der Hohlkristalle						
8,23 · 10 ¹⁶	4,18 · 10 ⁶	2,65 · 10 ⁻¹⁰	1,11 · 10 ⁻³	3,0	8,32 · 10 ¹⁶	5,55 · 10 ¹⁶	1,11 · 10 ¹⁷

meist unter 5% gemessen. Als Beispiel geben wir in Tabelle 1 eine vollständige Meßreihe. Die für die optische Bestimmung nötige Konstante A hat für die Absorptionsbande des K_2CO_3 in KCl die Größe $0,94 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2} \cdot e \cdot \text{Volt}^{-1}$.

Man findet also nach dem optischen Verfahren mehr Absorptionszentren als K_2CO_3 -Moleküle nach dem gasvolumetrischen Verfahren. Diese zunächst überraschende Tatsache erfährt ihre einfache Erklärung durch die zwei K-O-Bindungen, die man in der Strukturformel der Chemiker dem K_2CO_3 -Molekül zuschreibt.



Dann entfallen auf ein ausgeschiedenes Gasmolekül $2 \times \frac{2}{3} = 1,33$ K-O-Bindungen im Kristall. Diese erscheinen optisch als 1,02 Absorptionszentren. Die Zahl für das Verhältnis

$$\frac{N_{\text{gasvolumetrisch}}}{N_{\text{optisch}}} = 1,31$$

1) W. Honrath, Ann. d. Phys. [5] **29**, S. 421. 1937.

steht in guter Übereinstimmung mit dem in der Dissertation von Kleinschrod für Farbzentren bestimmten Wert.

Den Grund für den Unterschied zwischen den chemischen Mengenbestimmungen und den optischen möchten wir im wesentlichen darauf zurückführen, daß bei der Herleitung der Konstanten A in Formel (1) der Einfluß der Nachbarladungen auf das Absorptionszentrum durch den Entelektrisierungsfaktor $\frac{1}{3}$ zu summarisch berücksichtigt wird. Eine genauere Begründung scheint uns indessen noch verfrüht zu sein.

Zusammenfassung

Das von uns seit Jahren angewendete Verfahren, winzige Zusätze zu Alkalihalogenidkristallen aus Höhe und Breite der Absorptionsbande zu bestimmen, verlangt die empirische Bestimmung einer Konstanten. Diese wird auf einem dritten Wege in guter Übereinstimmung mit den früheren Eichverfahren erhalten. Das neue Verfahren benutzt die Ausmessung kleiner Hohlkristalle, die durch Ausscheidung gasförmiger Reaktionsprodukte im Kristall entstehen.

Göttingen, I. Physikalisches Institut der Universität, April 1941.

(Eingegangen 12. April 1941)

Beeinflussung von Diffusionen in Membranen

Von Raphael Ed. Liesegang

(Institut für Kolloidforschung und Kaiser-Wilhelm-Institut für Biophysik,
Frankfurt/Main)

Versuche, die sich als Ziel die Aufklärung einiger Austauschvorgänge im Lebenden gesetzt hatten, ließen bald erkennen, daß zunächst einmal eine Beschränkung auf möglichst einfache Verhältnisse notwendig sei. Denn die Schnelligkeit des Durchdringens von Methylenblaulösung durch ein darauf schwimmendes Papier (Postkartenstärke und dicker, gut geleimt) zeigte so überraschend große Streuungen, daß ein sehr wesentlicher Einfluß äußerer Verhältnisse angenommen werden mußte. Ein halbjähriges Suchen nach den Ursachen der Streuungen brachte zugleich Aufschlüsse darüber, in welcher Weise unter diesen Verhältnissen die Flüssigkeitsbewegungen in solchen einfachen Membranen stattfinden.

Ogleich für einen Theoretiker niedergeschrieben, blieb die Erzählung zahlenfrei. Madelung hat immer wieder gezeigt, daß ihn auch technische Aufgaben anlocken.

Der Schlüssellocheffekt veranlaßte anfangs viele Irreführungen, unter denen die Andeutung einer verschiedenen Durchlässigkeit des Papiers je nachdem die Unterseite oder die Oberseite aufgelegt war, als Gegenstück zum Reideffekt (= einseitige Durchlässigkeit der lebenden Froschhaut) besonders zur Verfolgung der Vorgänge angelockt hatte.

Die 18 × 24 cm großen Schalen mit Methylenblaulösung und dem darauf schwimmenden Papier (125—250 g je Quadratmeter schwer) standen zur ständigen Beobachtung dicht an einem Fenster. Häufig kam es vor, daß die dem Fenster zugewandte Oberseite des Papiers noch farblos war, während 20 cm weiter auf der abgewandten Seite sich schon ein tiefes Blau zeigte. Am stärksten zeigte sich der Färbungsunterschied, wenn der Wind auf dem Fenster stand. Der Verdacht, daß ein leichter Luftzug das Durchdringen des Farbstoffs durch das Papier in so hohem Maße hemmen könne, bestätigte sich, wenn die Schale mit einer Ecke in einem Abstand von 10 cm von

einem Schlüsselloch angebracht wurde. Diese Ecke blieb beim Papier noch farblos, während in größerem Abstand die Färbung immer mehr zunahm. Noch weit größer wurden die Färbungsunterschiede, wenn über das Papier ein beiderseitig lackiertes Papier mit Ausschnitten gelegt wurde: Tiefes Blau an den bedeckten Stellen, Farblosigkeit an den unbedeckten (wenigstens in Fensternähe).

Bei dünnen (80—100 g) Papieren äußert sich die Zugwirkung viel schwächer, weil sie wegen zu raschen Durchschlags nicht lang genug anhält. Man müßte dazu den Zug künstlich verstärken.

Kommt es darauf an, den Durchschlag einer Farbstofflösung durch ein Papier zahlenmäßig zu verfolgen, so muß jede Luftbewegung sorgsam ausgeschaltet werden.

Eine Randwirkung. Läßt man bei den Versuchen mit der aufgelegten Schablone aus lackiertem Papier den Farbstoff so lange einziehen, daß sich auch die unbedeckten Stellen etwas anfärben, so zeichnen sich die Ränder der Schablone durch farblose Säume aus. Das durch die Schnitte freigelegte Innere des Papiers saugt Feuchtigkeit an und wirkt so wie Zug. Bedeckt man das Ganze nochmals mit einem zusammenhängenden lackierten Blatt, so daß der Luftzug ausgeschaltet ist, so bilden sich nur die hellen Randzonen aus. War die Schablone kurz vorher mehrfach benutzt worden, so bleibt die Randwirkung aus, weil das Papier innen Feuchtigkeit aufgenommen hat.

Knickwirkung. Es war erwartet worden, daß ein vorher angebrachter Knick in dickerem Papier ein kapillares, deshalb sehr rasches Durchdringen des Farbstoffs bringen würde. Das Umgekehrte war der Fall: Diese Knicke erhielten sich noch farblos, wenn die Umgebung schon tief blau war. Die erste Annahme, daß die Luft im Knick die Diffusion verhindere, traf nicht zu. Ursache ist vielmehr die durch den Knick erleichterte Verdunstung.

Eine Umkehrerscheinung kann auftreten, wenn man beim Versuch mit der aufgelegten Schablone den Farbstoff viel länger einziehen läßt. Zuerst kam die Vermutung, der Farbstoff kristallisiere an den freien Stellen aus (Gegenstück zur Bildung der Salpeterlagerstätten) oder polymerisiere dort. Beim Schwimmenlassen auf einer Lösung von Ammoniumbichromat (das viel rascher durchschlägt als Methylenblau) trat aber oben kein Auskristallisieren ein. Die Deutung ist vielmehr: An den freiliegenden Stellen konzentriert sich die Farbstofflösung innerhalb des Papiers durch Verdunstung. Dringt sie endlich nach oben, so muß sie eine tiefere Färbung veranlassen.

Gedanken an osmotische Wirkungen waren durch Vermutungen über den Stoffaustausch im Lebenden nahegelegt worden. Sie schienen sich zuerst zu bestätigen. Wird das Papier vorher bestrichen mit Lösungen von KNO_3 oder anderen Salzen oder von Nichtelektrolyten wie Harnstoff, dann getrocknet und dann auf der Farbstofflösung schwimmen gelassen, so erfolgt der Durchschlag an den bestrichenen Stellen viel schneller. Der Farbstoff wandert also rascher in den Orten mit höherem osmotischen Druck vor (wie bei der sogenannten „vitalen Resorption“). Aber ein Vorstrich mit Wasser ohne vorherige Trocknung wirkt genau so. Die Vermutung, das osmotisch Wirksame reiße mit dem Wasser auch den Farbstoff hinein, kommt sehr viel weniger in Betracht als die Deutung: Jene Aufstriche verzögern die Wasserabgabe durch Verdunstung.

Das kann zu Überraschungen führen: Ein Drucksachenumschlag mit rotem Briefmarkenstempel wurde mit dieser Seite nach unten schwimmen gelassen. Der Druck erschien auf der Oberseite tief dunkel. Die Farbe enthält (hygroskopisches) Glycerin. Das wirkt stärker fördernd auf die Diffusion als der Fettgehalt hemmend. Fettspaltung im Lebenden macht Glycerin aus dem sonst wasserabstoßenden Fett frei.

Wasser und Gelöstes wandern getrennt. Wasser dringt in etwa 2 Min. an die Oberfläche des (125 g schweren) Papiers. Das Durchdringen des Methylenblaus (mit seinem viel größeren Molekül — bei Malachitgrün geht es rascher) dauert 5 Std. oder mehr. Methylenblau diffundiert um so rascher, je wasserreicher die Membran ist. Deshalb die Verlangsamung beim Verdunsten des Wassers.

Wird eine stark quellfähige Membran hergestellt durch Tränkung von Filtrierpapier mit Gelatine, so wird das Durchdringen des Wassers durch den Sog der Quellung beschleunigt. Auch der Farbstoff wird von der Quellung mitgerissen. Gerbung der Gelatineschicht mit Chromalaun oder Formaldehyd vermindert Quellung und Farbdurchschlag. Noch viel stärker wirkt Tränkung mit Bichromat und Belichtung, (darauf Auswaschen) auch dann, wenn die anderen Gerbungen vorhergegangen sind. Diese Wirkung beruht zum Teil auch darauf, daß hier die Wirkung des Luftzugs, die Verdunstung, erleichtert ist. Das Verfahren ist also auch geeignet zur Prüfung der Gerbfähigkeit. Auch beim Bichromat zeigt sich zuweilen ein Umkehrereffekt: War die aufgestrichene Lösung an einzelnen Stellen auskristallisiert, so schlägt hier der Farbstoff fast mit der Schnelligkeit kapillaren Durchdringens durch. Der Zusammenhalt der Gelatineschicht ist mechanisch gelockert.

Ist die zum Durchtränken benutzte Gelatinelösung zu dünn (unter 2^o/_o), so schlägt die Farbstofflösung in wenigen Sekunden kapillar durch. Nicht nur die Zeit erlaubt Durchschlag durch Kapillarität und durch Diffusion zu unterscheiden. Ein Wasser-aufstrich auf ungenügend geleimtes Papier verzögert den Farbstoff-durchschlag erheblich durch Verstopfung der Poren, während er beim geleimten Papier den Diffusionsweg vergrößert.

Frankfurt a. M.

(Eingegangen 26. März 1941)

Ein Demonstrationsversuch zur Emanationsdiffusion

Von Adolf Krebs

(Mit 3 Abbildungen)

Die Diffusion von Emanation in verschiedenen Gasen ist einerseits wegen ihrer Eigengesetzmäßigkeiten, andererseits im Hinblick auf die sich dabei abspielenden Elementarprozesse von Interesse.

Ihre Demonstration ist deshalb sowohl zur Veranschaulichung radioaktiver als auch gaskinetischer Vorgänge allgemeiner Art von Bedeutung. Die modernen, alphastrahlempfindlichen, praktisch nicht nachleuchtenden Leuchtphosphore lassen hier besonders überzeugende Effekte erwarten, um so mehr, als durch entsprechende Steigerung des Szintillationsleuchtens relativ kurze Adaptationszeiten zu erwarten sind. Man präpariert zu dem Versuch Glasröhren geeigneter Dimensionen (die Diffusionshalbwertsstrecken im Gleichgewichtszustand sind für Ac Em: 0,54 cm, für Th Em: 1,97 cm, für Ra Em: 144 cm) oder — noch einfacher — schmale Glasstreifen, die in die Diffusionsröhren hineingestellt werden, mit Zinksulfid 984 X. Zur Erzielung gleichmäßiger Schichten überzieht man das Glas mit einer dünnen Celluloselackschicht, auf die das Zinksulfid aufgestäubt wird. Bei Röhren empfiehlt es sich, sie bis zum Trocknen auf der Drehbank laufen zu lassen. Das Schema der Versuchsanordnung zeigt Abb. 1. Die von einem Präparat geeigneter Stärke in das Gefäß G geschleuste Emanation wird in den Raum E eingelassen, von wo sie einige Zeit später nach Öffnen des Schiebers S in das Rohr D diffundiert. Am Aufleuchten der Röhrenwände bzw. des Glasstreifens kann dann der Diffusionsvorgang in allen Einzelheiten verfolgt werden.

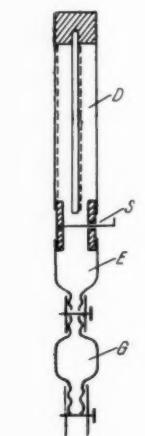


Abb. 1.
Emanations-
Diffusionsgefäß

Einem größeren Kreis läßt sich der Versuch bei Anwendung genügend großer Emanationsmengen mit Hilfe einer empfindlichen Photozelle vorführen. Wir wählten als empfindlichste Photozelle ein

Photonenzählrohr nach Rajewsky¹⁾, das in letzter Zeit öfters zu physikalischen Messungen und Demonstrationen benutzt worden ist²⁾. Es besitzt in unserem Falle noch den Vorteil, auf die gesetzmäßigerweise mit dem Leuchten verknüpfte γ -Strahlung bzw. α -Strahlung anzusprechen, die mit der Folgeproduktbildung gegeben ist. Der benutzte Photonen-zähler bestand aus einem Messingrohr von 4 cm Länge und 2,6 cm Durchmesser. Als Photokathode diente ein Mantel aus Reinaluminium im Inneren des Messingrohres, als Zähl draht ein 0,05 mm starker blanker Platindraht. Die Arbeitsspannung des Zählers betrug bei Luftfüllung und einem Druck von 50 mm Hg 1180 Volt. Das Fenster bestand aus einer Cellophanfolie von 25 μ Dicke und war $1,2 \times 0,7$ cm² groß. Je nach der Stärke der bei dem Versuch auftretenden γ -Strahlung wurde ohne oder mit allseitigem Bleischutz des Zählers gearbeitet. Der Bleischutz war 1,5 cm stark und die Strahleneintrittsöffnung $0,25 \times 2,0$ cm² groß. Besondere Vorversuche über das Ansprechen dieses Zählers auf das Szintillationsleuchten und Messungen des Ausbeutefaktors ergaben, daß ein Po-Präparat von 60 e. s. E. auf einer Fläche von 1 cm² in 2 mm Abstand von der Zinksulfidschicht des dicht vor dem Fenster aufgestellten Leuchtschirmes die Stoßzahl des Zählers um 3,5 Stöße pro Minute erhöht.

Bei Versuchen mit RaEm läßt man einfach die Emanation aus E in D hineindiffundieren, und kann zur Ermittlung der Gesetzmäßigkeiten entweder bei festem Beobachtungsort die Zahl der diffundierenden Atome als Funktion der Zeit messen [$N = f(t)$ für $x = \text{const.}$] oder bei konstant vorgegebener Konzentration den jeweiligen Ort in Abhängigkeit von der Zeit bestimmen [$x = f(t)$ für $N = \text{const.}$]³⁾. Nimmt man nach 10-minütiger Exposition in einer 100 000 mst-Radonator-Emanationsatmosphäre den Glasstreifen aus dem Diffusionsrohr heraus und führt ihn am Zähler vorbei, so erhält man als Verteilung der diffundierten Atome bzw. ihrer Folgeprodukte den in Abb. 2 wiedergegebenen Verlauf.

Bei ThEm-Versuchen empfiehlt es sich, das Präparat bis zum Gleichgewichtszustand im Diffusionsrohr zu belassen. Ein Radiothorpräparat von 1,3 mg Radium Äquivalent gibt nach 30-minütiger Exposition in einem 25 cm langen Rohr ein weithin sichtbares, gesetzmäßig mit der Entfernung von der Emanationsquelle abfallendes Leuchten.

1) B. Rajewsky, Phys. Ztschr. **32**, S. 121. 1931.

2) M. Schein u. B. Stoll, Helv. Phys. Acta **7**, S. 672. 1934; M. Djatschenko u. W. Sselegenew, C. R. (Doklady) de l'Ac. d. Sc. de l'URSS **29**, S. 19. 1940.

3) R. Fürth, Phys. Ztschr. **26**, S. 719. 1925.

Abtasten des Leuchtstreifens mit dem Lichtzähler ergibt die Verteilung nach Abb. 3.

Sie zeigt, daß die Zahl der diffundierten Atome e -funktionsmäßig mit dem Abstand von der Emanationsquelle abnimmt und in Über-

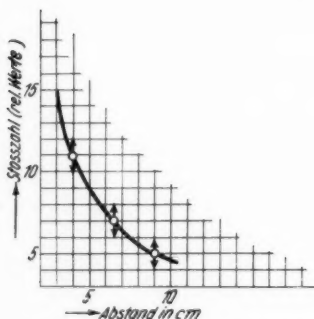


Abb. 2. Diffusionsversuch (Ra Em)

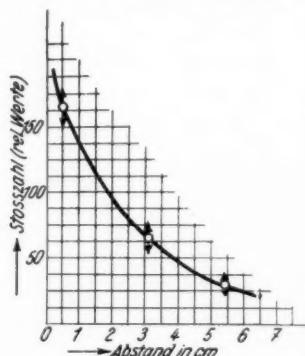


Abb. 3. Diffusionsversuch (Th Em)

einstimmung mit dem Gleichgewichtszustand und dem Diffusionskoeffizienten beim Fortschreiten um jeweils 2 cm auf die Hälfte absinkt. Durch Auffangen des aktiven Niederschlages auf geeignet geformten Elektroden läßt sich der Versuch noch weiter variieren.

Frankfurt a. M., K.-W.-I. für Biophysik, 3. 4. 1941.

(Eingegangen 10. April 1941)

Anmerkung bei der Korrektur:

Während der Drucklegung wurden die Versuche mit einem 10 mg-Ra-Präparat weitergeführt; die Leuchterscheinung ist dann so stark, daß ihr gesetzmäßiger Verlauf und die einzelnen Szintillationen bei diffuser Beleuchtung des Raumes schon mit bloßem Auge beobachtet werden können.

Zur Thermodynamik der Thermodiffusion

Von J. Meixner

1. Vorbemerkungen

Die Thermodiffusion ist von Enskog¹⁾ in einer grundlegenden Arbeit nach den Methoden der kinetischen Gastheorie behandelt worden. Er beschränkt sich von vornherein auf kugelsymmetrische Moleküle. Die Ergebnisse sind recht einfach, nur ihre Herleitung und die numerische Berechnung der Koeffizienten wie Wärmeleitfähigkeit, Diffusionskonstante usw. ist recht langwierig. Zahlenwerte für die Koeffizienten wurden nur für einige spezielle Wechselwirkungsgesetze bestimmt. Im Hinblick darauf, daß die Versuche zur Thermodiffusion nicht nur mit einatomigen Gasen durchgeführt werden und daß die ausgewerteten Wechselwirkungsgesetze manchmal auch nicht annähernd den tatsächlichen Verhältnissen entsprechen dürften, ist es vielleicht nicht unnötig, den Prozeß der Thermodiffusion einmal rein phänomenologisch zu betrachten. Man begibt sich zwar damit von vornherein der Möglichkeit, irgendwelche Koeffizienten zu berechnen, auf der anderen Seite aber zeigt sich ein Weg, der verhältnismäßig schnell auf allgemeine Gesetzmäßigkeiten führt, die auch im Falle mehratomiger Gase und bei beliebiger Wechselwirkung gültig sind. Eine Einschränkung bezüglich der Allgemeinheit muß jedoch gemacht werden. Für sehr schnelle Vorgänge, bei denen Relaxationserscheinungen auftreten (verzögerte Einstellung des thermischen Gleichgewichts zwischen verschiedenen, äußeren und inneren, Freiheitsgraden) sowie für den Fall hoher Temperaturen mit der Möglichkeit der Dissoziation beim Stoß von Molekülen gelten die folgenden Betrachtungen nicht ohne weiteres; eine Verallgemeinerung, die solche Erscheinungen umfaßt, ist jedoch möglich.

Die im folgenden durchgeführten Betrachtungen zur Theorie der Thermodiffusion scheiden sich in einen thermodynamischen und in einen phänomenologischen Teil. Der erste Teil geht von den Erhaltungssätzen für die Masse, den Impuls und die Energie aus und führt unter Zugrundelegung allgemeiner thermodynamischer

1) D. Enskog, Kinetische Theorie der Vorgänge in mäßig verdünnten Gasen. Dissertation Upsala 1917.

Sätze auf den Begriff der Entropieströmung und der lokalen Entropieerzeugung bzw. Energiedissipation; der zweite Teil behandelt dann die Ansätze zur Verknüpfung von Teilchenstrom, Energie- und Impulsstrom, mit den Größen, die diese Ströme verursachen, nämlich Konzentrationsunterschiede, Temperaturgefälle und Geschwindigkeitsgefälle. Ein Vergleich mit den allgemeinen Ergebnissen von Enskog gibt ein Beispiel für die Gültigkeit des Reziprozitätssatzes, den Onsager¹⁾ auf Grund des Satzes von der mikroskopischen Reversibilität mit Hilfe von Schwankungsbetrachtungen aufgestellt hat. Dieser Satz gibt eine bemerkenswerte Einschränkung für die phänomenologischen Ansätze bei irreversiblen Prozessen.

Diese thermodynamisch-phänomenologische Methode, ergänzt durch den Reziprozitätssatz von Onsager, ist nicht nur auf das Problem der Thermodiffusion, sondern auch auf viele andere irreversible Vorgänge anwendbar. So liefert sie ohne weiteres die Thomsonsche Beziehung zwischen den Konstanten des Peltier- und des Thomseffekts¹⁾, die Thomson seinerzeit auf rein thermodynamischem Wege glaubte herleiten zu können²⁾. Ferner gibt sie den Zusammenhang zwischen den Konstanten des Ettingshauseneffekts und des 1. Ettingshausen-Nernsteffekts mit dem richtigen Vorzeichen.

Die Begriffe der Entropieströmung und der lokalen Entropieerzeugung haben, so zweckmäßig sie für die Behandlung irreversibler Prozesse sind, bis jetzt nur vereinzelt Anwendung gefunden. Enskog³⁾ hat sie, von der statistischen Deutung der Entropie ausgehend, in die kinetische Gastheorie eingeführt. Borelius⁴⁾ bezeichnet den Quotienten aus Wärmeleitfähigkeit und absoluter Temperatur als Entropieleitfähigkeit, ohne diesen Begriff weiter anzuwenden; er weist nur darauf hin, daß damit das Wiedemann-Franzsche Gesetz eine besonders einfache Form annimmt. Der Verf. wurde bei seiner Behandlung der thermoelektrischen Effekte im Magnetfeld⁵⁾ sowohl von der thermodynamischen wie von der kinetischen Seite her auf diese Begriffe geführt. Bei der thermodynamischen Behandlung stationärer Vorgänge in Mehrphasensystemen hat Meissner⁶⁾ die mit irreversiblen Strömungsvorgängen und Wärmeleitung verbundenen Entropieänderungen ausführlich untersucht. Besonders

1) L. Onsager, Phys. Rev. **37**. S. 405. 1931; **38**. S. 2265. 1931.

2) Vgl. J. Meixner, Ann. d. Phys. [5] **35**. S. 701. 1939.

3) D. Enskog, Ztschr. f. Phys. **54**. S. 498. 1929.

4) G. Borelius, Handb. d. Metallphysik I/1. S. 371, 379. Leipzig 1935.

5) J. Meixner, a. a. O.

6) W. Meissner, Ann. d. Phys. [5] **32**. S. 115. 1938.

zu erwähnen sind die Arbeiten von Jaumann¹⁾ und Lohr²⁾, die leider an etwas entlegener Stelle veröffentlicht wurden und daher wenig bekannt geworden sind. Sie haben in umfangreichen und allgemeinen Untersuchungen über geschlossene Systeme physikalischer und chemischer Differentialgesetze zur Formulierung des Entropieprinzips bei irreversiblen Vorgängen die Begriffe der Entropieströmung und der lokalen Entropieerzeugung herangezogen. Ihre Methode steht in engem Zusammenhang mit den hier gegebenen Überlegungen, abgesehen von der Anwendung des Onsagerschen Reziprozitätssatzes.

2. Erläuterung der Methode; Begriff der Entropieströmung

Um den einzuschlagenden Weg klar zu machen, soll zuerst der Fall der Wärmeleitung in einem festen anisotropen Körper behandelt werden. Sei T die absolute Temperatur, \vec{W} der Wärmestrom, ϱ die Dichte und c_v die spezifische Wärme pro Gramm. Der Erhaltungssatz für die Energie spricht aus, daß sich in einem Volumenelement eine Erwärmung nur auf Kosten zugeführter Wärme einstellen kann; es ist daher

$$(1) \quad \varrho c_v \frac{dT}{dt} = - \operatorname{div} \vec{W}.$$

Die Entropie ϱS in einem Kubikzentimeter ändert sich dann infolge der Temperaturerhöhung und es ist wegen $dS = c_v \frac{dT}{T}$ (von thermischer Ausdehnung werde abgesehen)

$$(2) \quad \varrho \frac{dS}{dt} = - \frac{1}{T} \operatorname{div} \vec{W}.$$

Diese Gleichung läßt sich auch in folgender Weise schreiben

$$(3) \quad \varrho \frac{dS}{dt} + \operatorname{div} \frac{\vec{W}}{T} = - \frac{1}{T^2} (\vec{W}, \operatorname{grad} T).$$

Wird diese Gleichung über das ganze wärmeleitende System integriert, das nach außen hin adiabatisch isoliert sein soll, so verschwindet das Integral über $\operatorname{div} (\vec{W}/T)$, da es nach dem Gausschen

1) G. Jaumann, Sitzber. d. Akad. d. Wissensch., Wien, Math.-Naturw. Klasse 120. S. 385. 1911; Denkschr. d. Akad. d. Wissensch., Wien, Math.-Naturw. Klasse 95. S. 461. 1918.

2) E. Lohr, Denkschr. d. Akad. d. Wissensch., Wien, Math.-Naturw. Klasse 93. S. 339. 1916; Festschr. d. Deutschen Techn. Hochschule in Brünn, S. 176. 1924.

Satz in ein Oberflächenintegral über die Begrenzung des Systems verwandelt werden kann, und dort ist $\vec{W} = 0$. Das Integral über die rechte Seite von (3) ist daher gleich der Entropiezunahme des ganzen Systems in der Zeiteinheit und als solche nach dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik positiv. Nun weiß man, daß \vec{W} und $\text{grad } T$ immer einen stumpfen Winkel einschließen (in isotropen Medien sind sie speziell entgegengesetzt gerichtet); d. h. die rechte Seite von (3) ist nirgends negativ und deshalb liegt es nahe, sie als die im Kubikzentimeter pro Sekunde erzeugte Entropie anzusehen (sie sei als lokale Entropieerzeugung bezeichnet). Die Entropiezunahme des ganzen Systems pro Sekunde ist dann gleich dem Raumintegral der lokalen Entropieerzeugung. Die Entropiezunahme eines Kubikzentimeters pro Sekunde braucht jedoch nach (3) nicht gleich der lokalen Entropieerzeugung zu sein und das führt dann zwangsläufig dazu, \vec{W}/T als Entropieströmung zu deuten; d. h. wenn die beiden erwähnten Größen nicht einander gleich sind, so ist eben Entropie zu- oder weggeströmt.

Damit ist der zweite Hauptsatz der Thermodynamik, der nur etwas über die Entropieänderung eines abgeschlossenen Systems aussagt, in der Weise verfeinert, daß in jedem Volumelement in der Zeiteinheit eine bestimmte nichtnegative Entropie erzeugt wird; sie hängt von den Zustandsgrößen, d. h. bei dem hier vorliegenden irreversiblen Prozeß der Wärmeleitung auch von $\text{grad } T$ ab.

Diese Deutung von Gleichung (3) ist deshalb möglich, weil sie den Charakter einer Kontinuitätsgleichung für eine Größe hat, die nicht erhalten bleibt, sondern eine räumliche Quelldichte besitzt. Eine solche Kontinuitätsgleichung für die Entropie läßt sich bei allen irreversiblen Prozessen aufstellen, bei denen es überhaupt einen Sinn hat, von Entropie und Temperatur zu sprechen, wahrscheinlich auch bei solchen Systemen, denen man zwei verschiedene definierte Temperaturen am selben Ort zuzuschreiben hat, wie z. B. im Gasentladungsplasma (Elektronentemperatur und Temperatur des neutralen Gases) und bei der paramagnetischen Relaxation (Spin- und Gittertemperatur).

Dabei erhebt sich die Frage, wieweit es einen Sinn hat, bei irreversiblen Prozessen von der Temperatur an einer bestimmten Stelle zu sprechen. Eine Temperatur kann die Thermodynamik nur für den Fall des thermodynamischen Gleichgewichts definieren. Andererseits hat es erfahrungsgemäß einen guten Sinn, wenn man in einem wärmedurchströmten Körper jeder Stelle eine bestimmte Temperatur zuordnet. Die kinetische Gastheorie kann diese Tat-

sache für Gase begründen; sie zeigt zwar, daß im Falle eines bewegten Gases in höherer Näherung eine Erweiterung des Temperaturbegriffs der Thermodynamik notwendig ist; aber solange die Temperaturänderung über eine freie Weglänge klein gegen die absolute Temperatur ist, kommt man mit dem thermodynamischen Temperaturbegriff aus; diese Bedingung ist aber, außer in hochverdünnten Gasen, praktisch wohl immer erfüllt. In Flüssigkeiten und in festen Körpern liegen die Dinge ähnlich.

Meissner¹⁾ zeigt, daß ein sehr dünnes Plättchen mit ideal glatter Oberfläche, das sich in einem expandierenden Gas mitbewegt, einmal in die Expansionsrichtung, einmal senkrecht dazu gestellt, verschiedene Temperaturen annimmt. Eine Definition der Gastemperatur durch das Temperaturgleichgewicht mit dem Plättchen verliert daher in Strenge ihren Sinn; praktisch sind die Plättchentemperaturen in den verschiedenen Stellungen im allgemeinen so wenig verschieden, daß sich so doch eine brauchbare Temperaturdefinition ergibt.

Für die Entropie eines idealen Gases mit Temperaturgefälle ohne innere Reibung erhält Enskog²⁾ in zweiter Näherung einen Ausdruck der Form

$$S = S_0(T, p) + \alpha(T, p) \cdot (\text{grad } T)^2.$$

Auch hier kann das Zusatzglied zur thermodynamischen Entropie S_0 vernachlässigt werden, solange die Temperaturänderung auf einer freien Weglänge klein gegen die absolute Temperatur ist. Auch die innere Reibung ändert nichts daran, wenn sich die Geschwindigkeit über eine freie Weglänge nicht sehr ändert.

Man kann dementsprechend bei der Wärmeleitung und auch bei vielen anderen irreversiblen Prozessen Temperatur und Entropie durch die Werte definieren, die sich für beide Größen ergeben, wenn man ein hinreichend kleines Volumenelement (das aber noch genügend viele Atome oder Moleküle enthält) plötzlich isoliert und das thermodynamische Gleichgewicht sich in ihm einstellen läßt.

Der zweite Schritt zur Behandlung des Problems der Wärmeleitung besteht nun darin, daß für den Zusammenhang zwischen Wärmestrom und Temperaturgefälle ein geeigneter, sogenannter phänomenologischer Ansatz gemacht wird. Bei allen Ansätzen dieser Art stellt im allgemeinen die lineare Abhängigkeit zwischen den

1) W. Meissner, Ann. d. Phys. [5] **36**, S. 303, 1939.

2) D. Enskog, Ztschr. f. Phys. **54**, S. 498, 1929.

Größen eine gute und oft in sehr weiten Grenzen brauchbare Näherung dar. Speziell für die Wärmeleitung im anisotropen Körper ist der allgemeinste solche Ansatz (W_i = Komponenten des Wärmestroms \vec{W})

$$(4) \quad W_i = - \sum_{k=1}^3 \kappa_{ik} \frac{\partial T}{\partial x_k}; \quad i = 1, 2, 3.$$

Die neun Koeffizienten κ_{ik} sind die Komponenten des Wärmeleitungstensors. Die Zahl der unabhängigen Koeffizienten reduziert sich im allgemeinen noch, wenn die Symmetrieverhältnisse des anisotropen Körpers berücksichtigt werden. Eine weitere Reduktion verlangt im allgemeinen das Prinzip der mikroskopischen Reversibilität, bzw. der von Onsager¹⁾ daraus abgeleitete Reziprozitätssatz, der eine makroskopische Aussage darstellt. Danach muß der Wärmeleitungstensor symmetrisch sein ($\kappa_{ik} = \kappa_{ki}$); er enthält also keinen rotatorischen Anteil. Sehr genaue Messungen von Voigt²⁾ und Soret³⁾ bestätigen dies.

Für die lokale Entropieerzeugung ergibt sich mit (4) der Ausdruck

$$(5) \quad \vartheta = \frac{1}{T^2} \sum_{i=1}^3 \sum_{k=1}^3 \kappa_{ik} \frac{\partial T}{\partial x_i} \frac{\partial T}{\partial x_k}.$$

Wegen $\vartheta > 0$ folgt daraus die bekannte Tatsache, daß der Wärmeleitungstensor positiv definit sein muß.

Eine allgemeinere Formulierung des Reziprozitätssatzes wird bei der Behandlung der Thermodiffusion gegeben.

3. Die Kontinuitätsgleichungen für die Thermodiffusion

Gegeben sei eine Mischung zweier idealer Gase 1 und 2. Die Koordinaten seien mit x_1, x_2, x_3 , die Zeit mit t bezeichnet. Die Dichten der Komponenten seien ρ_1, ρ_2 g/cm³, die Gesamtdichte $\rho = \rho_1 + \rho_2$. Die Schwerpunktgeschwindigkeit eines Volumenelements sei \vec{v} cm/sec (bezeichnet man mit \vec{v}_1 und \vec{v}_2 die mittleren Geschwindigkeiten der Moleküle 1 und 2 an einem bestimmten Ort, so ist also $\rho_1 \vec{v}_1 + \rho_2 \vec{v}_2 = \rho \vec{v}$). \vec{D}_1 und \vec{D}_2 seien die Diffusionsströme in g cm⁻² sec⁻¹; für sie gilt

$$(6) \quad \vec{D}_1 + \vec{D}_2 = 0.$$

1) L. Onsager, Phys. Rev. **37**, S. 405. 1931; **38**, S. 2265. 1931.

2) W. Voigt, Göttinger Nachr. Math.-Phys. Klasse S. 87. 1903.

3) Ch. Soret, Arch. de Geneve **29**. 1893. **32**. 1894.

Die Diffusionsströme geben also an, welche Mengen der beiden Komponenten in 1 sec durch eine Fläche von 1 cm^2 diffundieren, die sich mit der Geschwindigkeit \vec{v} bewegt und auf der Richtung von \vec{v} senkrecht steht.

Auf die beiden Moleküllarten mögen pro Gramm die äußeren Kräfte \vec{K}_1 und \vec{K}_2 wirken. Die p_{ik} seien die Komponenten des Drucktensors \mathbf{p} (Reibungsdruck + Gasdruck p). Wegen des Schwerpunkts- und des Drehimpulssatzes für ein abgeschlossenes System (Impuls- und Drehimpuls können sich nur durch Einwirkung äußerer Kräfte ändern) gilt $p_{ik} = p_{ki}$ für $i, k = 1, 2, 3$. Die gesamte Energie von 1 g Gas setzt sich aus kinetischer Energie $v^2/2$ und innerer Energie U zusammen. Dann gelten die Kontinuitätsgleichungen¹⁾

$$(7) \quad \frac{d\rho_i}{dt} + \rho_i \operatorname{div} \vec{v} + \operatorname{div} \vec{D}_i = 0; \quad i = 1, 2,$$

$$(8) \quad \rho \frac{d\vec{v}}{dt} = \rho_1 \vec{K}_1 + \rho_2 \vec{K}_2 - \operatorname{Div} \mathbf{p},$$

$$(9) \quad \begin{cases} \frac{dU}{dt} = -\frac{1}{\rho} \operatorname{div} (\mathbf{p}; \vec{v}) + \frac{1}{\rho} (\vec{K}_1, \vec{D}_1) \\ \quad + \frac{1}{\rho} (\vec{K}_2, \vec{D}_2) - \frac{1}{\rho} \operatorname{div} \vec{W} - \frac{1}{2} \frac{dv^2}{dt}. \end{cases}$$

Die letzte Gleichung ist der Ausdruck dafür, daß die innere und die kinetische Energie zunehmen auf Grund der von den Kräften an der betrachteten Masse von 1 g geleisteten Arbeit und auf Grund der infolge der Wärmeströmung \vec{W} zugeführten Energie. Die Glieder mit der äußeren Kraft kommen so zustande: $\frac{\rho_i}{\rho} (\vec{K}_1, \vec{v}_1)$ ist die Arbeit, die an ρ_1/ρ g Molekülen der ersten Art in 1 Sek. geleistet wird; wegen $\rho_1 (\vec{v}_1 - \vec{v}) = \vec{D}_1$ und wegen (6) ergibt sich der in (9) angegebene Ausdruck.

Durch Addition der beiden Gl. (7) entsteht

$$(10) \quad \frac{d\rho}{dt} + \rho \operatorname{div} \vec{v} = 0.$$

Ferner sei noch die aus (7) und (10) folgende Formel

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\rho_i}{\rho} \right) + \frac{1}{\rho} \operatorname{div} \vec{D}_i = 0; \quad i = 1, 2$$

1) Der Vektor $\operatorname{Div} \mathbf{p}$ ist die Tensordivergenz von \mathbf{p} ; v_i = Komponenten des Vektors \vec{v} ; der Vektor $(\mathbf{p}; \vec{v})$ hat die Komponenten

$$\sum_{k=1}^3 p_{ik} v_k, \quad i = 1, 2, 3.$$

angemerkt. Sie sagt aus, daß sich die Konzentrationen nur infolge Diffusion, aber nicht infolge Konvektion ändern.

Die totale Differentiation bedeutet wie immer die Änderung bezüglich der mitbewegten Masse von 1 g. Es ist

$$(11) \quad \frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + (\vec{v}, \text{grad}).$$

Die Kontinuitätsgleichung (9) für die Energie läßt sich noch umformen, indem (8) skalar mit \vec{v} multipliziert und der entstehende Ausdruck für $\frac{1}{2} \frac{dv^2}{dt}$ in (9) eingesetzt wird. Es ergibt sich

$$(12) \quad \frac{dU}{dt} = -\frac{1}{q} \sum_{i=1}^3 \sum_{k=1}^3 p_{ik} \frac{\partial v_i}{\partial x_k} + \frac{1}{q} (\vec{K}_1, \vec{D}_2) + \frac{1}{q} (\vec{K}_2, \vec{D}_1) - \frac{1}{q} \text{div } \vec{W}.$$

Für äußere Kräfte, die zur Masse proportional sind (Schwerkraft, Zentrifugalkraft), ist $\vec{K}_1 = \vec{K}_2$ und wegen (6) verschwindet dann der Einfluß der äußeren Kräfte in (12). Eine solche Spezialisierung soll jedoch im folgenden nicht angenommen werden.

Für Mischungen zweier idealer Gase kann man nach der Thermodynamik die innere Energie und die Entropie additiv aus den entsprechenden Bestandteilen für die reinen Komponenten zusammensetzen. Es ist

$$(13) \quad U = \frac{q_1}{q} u_1 + \frac{q_2}{q} u_2,$$

wo u_1 und u_2 die inneren Energien der reinen Gase 1 und 2 pro Gramm bei der betreffenden Temperatur sind, sie hängen nicht vom Druck ab. Die Entropie für 1 g ist

$$(14) \quad S = \frac{q_1}{q} s_1 + \frac{q_2}{q} s_2,$$

wo s_1 und s_2 die Entropien der reinen Gase 1 und 2 pro Gramm bei der betreffenden Temperatur und bei den Partialdrucken p_1 und p_2 sind. Diese errechnen sich aus dem Gesamtdruck p zu

$$(15) \quad p_i = p \cdot \frac{\frac{q_i}{M_i}}{\frac{q_1}{M_1} + \frac{q_2}{M_2}}; \quad i = 1, 2.$$

Für den Gesamtdruck gilt nach der Zustandsgleichung des idealen Gases

$$(16) \quad p = \left(\frac{q_1}{M_1} + \frac{q_2}{M_2} \right) RT.$$

Die M_i sind die Molekulargewichte der beiden Komponenten der Mischung, R ist die Gaskonstante.

Die Kontinuitätsgleichung für die Entropie läßt sich nun allgemein so gewinnen, daß man (14) total nach der Zeit differenziert und die auftretenden totalen Differentialquotienten mittels der Kontinuitätsgleichungen (7) bis (9) ersetzt. Es ist

$$(17) \quad \frac{dS}{dt} = s_1 \frac{d}{dt} \left(\frac{\varrho_1}{\varrho} \right) + s_2 \frac{d}{dt} \left(\frac{\varrho_2}{\varrho} \right) + \frac{\varrho_1}{\varrho} \frac{ds_1}{dt} + \frac{\varrho_2}{\varrho} \frac{ds_2}{dt}.$$

Die Entropie eines gewissen Gebiets des Gases, das gerade 1 g enthält und mit dem Gas mitströmt, ändert sich also wegen der Änderung der Gaszusammensetzung, der Temperatur und der Partialdrucke. Wegen der thermodynamischen Beziehungen

$$(18) \quad T ds_i(T, p_i) = du_i(T) + p_i d\left(\frac{1}{\varrho_i}\right), \quad i = 1, 2$$

und wegen (15) und (16) wird

$$(19) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{dS}{dt} &= s_1 \frac{d}{dt} \left(\frac{\varrho_1}{\varrho} \right) + s_2 \frac{d}{dt} \left(\frac{\varrho_2}{\varrho} \right) + \frac{1}{T} \left(\frac{\varrho_1}{\varrho} \frac{du_1}{dt} + \frac{\varrho_2}{\varrho} \frac{du_2}{dt} \right) \\ &\quad - \frac{R}{M_1 \varrho} \frac{d\varrho_1}{dt} - \frac{R}{M_2 \varrho} \frac{d\varrho_2}{dt}. \end{aligned} \right.$$

Die Glieder, die du_1/dt und du_2/dt enthalten, können mittels der nach t differenzierten Gl. (13) eliminiert werden. Für dU/dt ist dann der Ausdruck (12) einzusetzen; die Differentialquotienten von ϱ_1 , ϱ_2 , ϱ nach der Zeit sind durch die Gl. (7) und (10) auszudrücken. Dann ergibt sich unter Berücksichtigung von (16)

$$(20) \quad \left\{ \begin{aligned} \varrho \frac{dS}{dt} &= \left(\frac{u_1}{T} - s_1 + \frac{R}{M_1} \right) \operatorname{div} \vec{D}_1 + \left(\frac{u_2}{T} - s_2 + \frac{R}{M_2} \right) \operatorname{div} \vec{D}_2 \\ &\quad - \frac{1}{T} \operatorname{div} \vec{W} + \frac{1}{T} \sum_{i=1}^3 \sum_{k=1}^3 (p \delta_{ik} - p_{ik}) \frac{\partial v_i}{\partial x_k} \\ &\quad + \frac{1}{T} [(\vec{K}_1, \vec{D}_1) + (\vec{K}_2, \vec{D}_2)]. \end{aligned} \right.$$

δ_{ik} ist der Einheitstensor, $\delta_{ik} = 1$ für $i = k$, $= 0$ für $i \neq k$. Die Koeffizienten

$$(21) \quad \Phi_i = - \frac{u_i}{T} + s_i - \frac{R}{M_i}, \quad i = 1, 2$$

sind die Planckschen charakteristischen Potentiale der Komponenten der Gasmischung bei der Temperatur T und beim Partialdruck p_i . Eine kleine Umformung führt nun von (20) auf eine Kontinuitätsgleichung vom Typ (3)

$$(22) \quad \varrho \frac{dS}{dt} + \operatorname{div} \vec{S} = \vartheta$$

mit der Entropieströmung

$$(23) \quad \vec{S} = \frac{\vec{W}}{T} + \Phi_1 \vec{D}_1 + \Phi_2 \vec{D}_2$$

und der lokalen Entropieerzeugung

$$(24) \quad \left\{ \begin{aligned} \vartheta &= \left(\vec{D}_1, \frac{\vec{K}_1}{T} + \text{grad } \Phi_1 \right) + \left(\vec{D}_2, \frac{\vec{K}_2}{T} + \text{grad } \Phi_2 \right) \\ &- \left(\vec{W}, \frac{1}{T^2} \text{grad } T \right) + \frac{1}{T} \sum_{i=1}^3 \sum_{k=1}^3 (p \delta_{ik} - p_{ik}) \frac{\partial v_i}{\partial x_k} \end{aligned} \right.$$

Der Entropiestrom S' ist demnach nicht allein durch den Wärmestrom gegeben; es ist von ihm ein Anteil in Abzug zu bringen, der den Gibbsschen thermodynamischen Potentialen ($= -T\Phi$) der beiden Gase, multipliziert mit den in 1 Sek. durch 1 cm^2 diffundierten Mengen gleich ist. Dasselbe ergibt sich in der Theorie der thermoelektrischen Effekte¹⁾. In der Entropieströmung \vec{S}' ist der durch Konvektion bedingte Anteil ebensowenig enthalten, wie in dem oben eingeführten Wärmestrom \vec{W} . Er ergibt sich aus (22), wenn man die Entropieänderung eines im Raume festen Volumens von 1 cm^3 berechnet. Diese ist nach (10), (11) und (22)

$$(25) \quad \frac{\partial (q S)}{\partial t} = \vartheta - \text{div} (\vec{v} \rho S + \vec{S}').$$

Die gesamte Entropieströmung, einschließlich der durch Konvektion, ist also, wie zu erwarten, gleich

$$(26) \quad \vec{S} = \vec{v} \rho S + \frac{\vec{W}}{T} + \Phi_1 \vec{D}_1 + \Phi_2 \vec{D}_2.$$

Auch hier ist zu fordern, daß das Integral der lokalen Entropieerzeugung ϑ , über das abgeschlossene System integriert, nicht negativ ist. Darüber hinaus verlangen wir jedoch, daß ϑ selbst nicht negativ ist. Bei den linearen phänomenologischen Ansätzen des nächsten Abschnitts ist dies schon eine Folge der ersten Forderung, also des 2. Hauptsatzes der Thermodynamik.

Der Ausdruck für die lokale Entropieerzeugung hat eine einfache Form. Er besteht aus einer Summe von Produkten. Der erste Faktor gibt jeweils die strömende Größe an, für die ein Erhaltungssatz gilt (Massen-, Energie-, Impulsstrom), der zweite Faktor gibt die Ursache für die entsprechende Strömung (äußere Kraft bzw.

1) J. Meixner, Ann. d. Phys. [5] 35. S. 701. 1939.

Gradient des Planckschen charakteristischen Potentials, Temperaturgefälle, Geschwindigkeitsgefälle). Mit Onsager werde

$$(27) \quad \vec{L}_W = -\frac{1}{T} \text{grad } T$$

als „Kraft“ bezeichnet, die den Wärmestrom treibt, ebenso

$$(28) \quad \vec{L}_{D_i} = \vec{K}_i + T \text{grad } \Phi_i$$

als „Kraft“, die den Energiestrom und

$$(29) \quad L_{ik} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_k} + \frac{\partial v_k}{\partial x_i} \right)$$

als „Kraft“, die den Impulsstrom (innere Reibung) hervorruft. Dann ist

$$(30) \quad T \vartheta = (\vec{D}_1, \vec{L}_{D_1}) + (\vec{D}_2, \vec{L}_{D_2}) + (\vec{W}, \vec{L}_W) + \sum_{i=1}^3 \sum_{k=1}^3 (p_{ik} - p \delta_{ik}) L_{ik}.$$

Diesen Ausdruck kann man als Energiedissipation in der Volumeneinheit bezeichnen. Das Reibungsglied in (30) ist ja nichts anderes als die Rayleighsche Dissipationsfunktion der Hydro- und Aerodynamik.

Bei anderen irreversiblen Prozessen ist derselbe Weg gangbar. Die „Kräfte“ sind immer als Koeffizienten der entsprechenden Ströme in dem Ausdruck $T \vartheta$ zu definieren. Das Produkt aus „Kraft“ und zugehörigem Strom hat immer die Dimension einer Energiedichte.

4. Der phänomenologische Ansatz

Zur Ableitung des Ausdrucks (30) für die Energiedissipation sind nur die Erhaltungssätze und allgemeine Beziehungen der Thermodynamik benutzt worden. Um Probleme der Thermodiffusion durchzurechnen, müssen Annahmen über den Zusammenhang zwischen Strömen und „Kräften“ gemacht werden. Den einfachsten phänomenologischen Ansatz, der den wirklichen Verhältnissen in einem weiten Bereich entspricht, stellt eine lineare Beziehung zwischen Strömen und Kräften dar. Von der inneren Reibung soll zunächst abgesehen werden. Ihre allgemeinste Form ist bei Berücksichtigung der Isotropie des Gases

$$(31) \quad \begin{cases} \vec{D}_1 = \alpha_{11} \vec{L}_{D_1} + \alpha_{12} \vec{L}_{D_2} + \alpha_{13} \vec{L}_W, \\ \vec{D}_2 = \alpha_{21} \vec{L}_{D_1} + \alpha_{22} \vec{L}_{D_2} + \alpha_{23} \vec{L}_W, \\ \vec{W} = \alpha_{31} \vec{L}_{D_1} + \alpha_{32} \vec{L}_{D_2} + \alpha_{33} \vec{L}_W. \end{cases}$$

Daß man in diesem Ansatz z. B. einen Wärmestrom mit einem Konzentrationsgradienten bzw. einem Diffusionsstrom koppelt und ihn nicht nur proportional zum Temperaturgefälle ansetzt, hat zunächst denselben Grund, aus dem man in einem anisotropen Kristall auch eine Komponente des Wärmestroms in der y -Richtung ansetzt, wenn der Temperaturgradient in der x -Richtung liegt. Eine tiefere Begründung liefert die kinetische Auffassung dieser Vorgänge, wonach ein diffundierendes Molekül Energie mit sich führen kann.

Der Ansatz (31) enthält neun Koeffizienten α_{ik} ; diese Zahl reduziert sich auf höchstens sechs unabhängige Koeffizienten, da nach der Definition der Diffusionsströme bei beliebiger Druck-, Konzentrations- und Temperaturverteilung $\vec{D}_1 = -\vec{D}_2$ gilt. Daher ist

$$(32) \quad \alpha_{1i} = -\alpha_{2i}; \quad i = 1, 2, 3.$$

Eine weitere Reduktion ergibt sich daraus, daß die Energiedissipation $T\vartheta$ bei beliebigen \vec{L}_{D_i} und \vec{L}_W nicht negativ sein darf. Durch Einsetzen von (31) in (30) ergibt sich daher

$$(\alpha_{11}\vec{L}_{D_1} + \alpha_{12}\vec{L}_{D_2}, \vec{L}_{D_1} - \vec{L}_{D_2}) + (\alpha_{13} + \alpha_{31})(\vec{L}_{D_1}, \vec{L}_W) + (\alpha_{32} - \alpha_{13})(\vec{L}_{D_2}, \vec{L}_W) + \alpha_{33}\vec{L}_W^2 \geq 0.$$

Damit dieser Ausdruck z. B. für $\vec{L}_W = 0$ nicht negativ wird, muß $\alpha_{11} = -\alpha_{12} \geq 0$ sein; damit er für $\vec{L}_{D_1} = \vec{L}_{D_2}$ nicht negativ wird, muß $\alpha_{32} = -\alpha_{31}$ sein. Dann lautet die Bedingung $\vartheta \geq 0$.

$$\alpha_{11}(\vec{L}_{D_1} - \vec{L}_{D_2})^2 + (\alpha_{13} + \alpha_{31})(\vec{L}_{D_1} - \vec{L}_{D_2}, \vec{L}_W) + \alpha_{33}\vec{L}_W^2 \geq 0.$$

Hieraus folgt noch die Ungleichung

$$(33) \quad (\alpha_{13} + \alpha_{31})^2 \leq 4\alpha_{11}\alpha_{33},$$

die einer von Boltzmann¹⁾ für die thermoelektrischen Effekte ebenfalls auf Grund thermodynamisch-phänomenologischer Betrachtungen aufgestellten Beziehung entspricht.

Die Nützlichkeit des Onsagerschen Reziprozitätssatzes besteht darin, daß er die Zahl der unabhängigen Koeffizienten in einem solchen Ansatz noch weiter einschränkt; es muß nämlich gelten

$$(34) \quad \alpha_{ik} = \alpha_{ki} \text{ für alle } i, k.$$

Damit ist die Zahl der unabhängigen Koeffizienten auf drei reduziert. Sie lassen sich durch die Wärmeleitfähigkeit im stationären

1) L. Boltzmann, Sitzber. d. Akad. d. Wissensch., Wien, Math.-naturw. Klasse 96. S. 1258. 1888.

Zustand mit $\vec{D}_i = 0$, den gewöhnlichen Diffusionskoeffizienten und den Koeffizienten der Thermodiffusion ausdrücken.

Der allgemeinste lineare Ansatz im Falle einer Anisotropie, wie er bei der Diffusion mit Wärmeleitung in Kristallen zu machen wäre, würde in der Darstellung jeder Komponente von $\vec{D}_1, \vec{D}_2, \vec{W}$ durch eine lineare Funktion der Komponenten von $\vec{L}_D, \vec{L}_{D_1}, \vec{L}_W$ bestehen; d. h. jeder Koeffizient α_{ik} in (31) wäre durch einen Tensor mit 9 Komponenten zu ersetzen. Die Beziehung (31) würde dann insgesamt 81 Koeffizienten enthalten, von denen aber bei Berücksichtigung der Symmetrieverhältnisse im Kristall und des Onsagerschen Reziprozitätssatzes nur ein Teil unabhängig ist.

Für die Thermodiffusion von paramagnetischen Gasen im Magnetfeld ist der Onsagersche Reziprozitätssatz in einer etwas verallgemeinerten Form anwendbar. Dann ist die Isotropie zerstört und es ist der allgemeine Ansatz zu machen, der die neun Komponenten von $\vec{D}_1, \vec{D}_2, \vec{W}$ als lineare Funktionen der neun Komponenten von $\vec{L}_D, \vec{L}_{D_1}, \vec{L}_W$ darstellt. Das Koeffizientenschema sei $A_{\mu\nu}$; $\mu, \nu = 1, 2, \dots, 9$. Dann gilt nach Onsager im Magnetfeld \vec{H}

$$A_{\mu\nu}(\vec{H}) = A_{\nu\mu}(-\vec{H}).$$

Es läßt sich zeigen, daß es in diesem Fall neun unabhängige Koeffizienten gibt, die nur Funktionen des Betrages aber nicht der Richtung von \vec{H} sind. —

Um den Ansatz (31) mit den Ergebnissen von Enskog zu vergleichen und um den Zusammenhang der Koeffizienten α_{ik} mit den Koeffizienten der Diffusion, Thermodiffusion und Wärmeleitung zu erkennen, ist es notwendig, die Größen \vec{L}_D, \vec{L}_{D_1} und \vec{L}_W aus (27), (28) und (29) in (31) einzusetzen. Der Ansatz (31) stimmt dann mit den Ergebnissen von Enskog in allen Einzelheiten überein; insbesondere ergibt sich für die Koeffizienten α_{ik} , wenn man sie durch die Größen κ, λ, ν der Enskogschen Arbeit ausdrückt

$$\alpha_{11} = \alpha_{22} = -\alpha_{12} = -\alpha_{21} = \kappa \cdot \left(\frac{q_1 q_2}{q} \right)^2,$$

$$\alpha_{13} = -\alpha_{23} = \kappa \nu T \cdot \frac{q_1 q_2}{q} + \kappa \cdot \left(\frac{q_1 q_2}{q} \right)^2 \cdot \left[u_1 + \frac{RT}{M_1} - u_2 - \frac{RT}{M_2} \right],$$

$$\alpha_{31} = -\alpha_{32} = \kappa \nu T \cdot \frac{q_1 q_2}{q} + \kappa \cdot \left(\frac{q_1 q_2}{q} \right)^2 \cdot \frac{5}{2} RT \left(\frac{1}{M_1} - \frac{1}{M_2} \right),$$

$$\alpha_{33} = \frac{\alpha_{13} \alpha_{31}}{\alpha_{33}} + \lambda T.$$

Der Onsagersche Reziprozitätssatz (34) wird also durch die Enskogische Rechnung für das Problem der Thermodiffusion bestätigt; insbesondere ist auch $\alpha_{13} = \alpha_{31}$, da ja bei Enskog, der mit einatomigen Molekülen rechnet, $u_i = \frac{3}{2} \frac{RT}{M_i}$, $i = 1, 2$.

Die Gl. (31) lassen sich unter Berücksichtigung von (32), (34), (27), (28), (29) und (18) in folgende Form bringen

$$(35) \quad \left\{ \begin{aligned} \vec{D}_1 = -\vec{D}_2 &= a \cdot [\vec{K}_1 + T \text{ grad } \Phi_1 - \vec{K}_2 - T \text{ grad } \Phi_2] - \frac{b}{T} \text{ grad } T \\ &= a \cdot \left[\vec{K}_1 - \vec{K}_2 + \frac{RT}{\varrho} \left(\frac{1}{M_2} - \frac{1}{M_1} \right) \text{ grad } \varrho \right. \\ &\quad \left. - RT \varrho \left(\frac{1}{M_1 \varrho_1} + \frac{1}{M_2 \varrho_2} \right) \text{ grad } \frac{\varrho_1}{\varrho} \right] + \frac{a(u_1 - u_2) - b}{T} \text{ grad } T; \end{aligned} \right.$$

$$(36) \quad \vec{W} = \frac{b}{a} \vec{D}_1 - \frac{ac - b^2}{aT} \text{ grad } T.$$

Dabei sind die Abkürzungen eingeführt

$$(37) \quad \left\{ \begin{aligned} a &= \alpha_{11} = \alpha_{22} = -\alpha_{12} = -\alpha_{21}; \\ b &= \alpha_{13} = \alpha_{31} = -\alpha_{23} = -\alpha_{32}; \quad c = \alpha_{33}. \end{aligned} \right.$$

Der Diffusionsstrom erscheint in fünf Teile aufgespalten, von denen die ersten vier (mit dem Koeffizienten a) von der Verschiedenheit der Größen $\vec{K}_i - T \text{ grad } \Phi_i$ ($i = 1, 2$), also neben den äußeren Kräften vom Gradienten der Differenz der Planckschen charakteristischen Potentiale Φ_i herrühren. Der erste Anteil kommt nur bei verschiedenen äußeren Kräften pro Gramm für die beiden Molekülarten in Betracht, er fällt also im Schwerfeld und bei der Ultrazentrifuge weg. Daß trotzdem eine Trennung von Molekülen mit verschiedenem Molekulargewicht in einem solchen Kraftfeld zustandekommen kann, beruht darauf, daß dieses Kraftfeld einen Gradienten der Gesamtdichte ϱ erzeugt. Dann wird der zweite Anteil des Diffusionsstroms wirksam; die schwerere Komponente diffundiert nach Stellen höherer Gesamtdichte ϱ wegen $a > 0$ [vgl. (41)]. Der dritte Anteil ist die gewöhnliche Diffusion infolge örtlich verschiedener Konzentration ϱ_i/ϱ . Er wirkt im Sinn eines Konzentrationsausgleichs wegen $a > 0$. Der vierte Anteil liefert einen Beitrag zur Thermodiffusion, d. h. zur Diffusion durch das Temperaturgefälle, falls $u_1 \neq u_2$ ist; die Moleküle mit der größeren inneren Energie pro Gramm wandern nach den Orten höherer Temperatur. Einen weiteren Beitrag zur Thermodiffusion liefert der fünfte Anteil des Diffusionsstroms in (35), der die weitere phäno-

menologische Konstante b enthält. Es sei darauf hingewiesen, daß auch der zweite Anteil des Diffusionsstroms einen indirekten Beitrag zur Thermodiffusion liefern kann, nämlich z. B. dann, wenn im ganzen Gas der Druck konstant ist, aber die Temperatur und damit die Dichte örtlich verschieden sind. Hier erzeugt das Temperaturgefälle erst einen Dichteanstieg; in diesem diffundieren die schwereren Moleküle nach Stellen höherer Gesamtdichte, also niedrigerer Temperatur.

Als Beispiel sei kurz das isotherme atmosphärische Gleichgewicht einer Mischung von zwei Gasen besprochen. Hier ist $\vec{K}_1 = \vec{K}_2 = \vec{K}$ = Erdbeschleunigung mit dem Betrag g . Der zweite Anteil des Diffusionsstroms hebt sich, wie man leicht nachrechnet, gegen den dritten weg, da bei diesem Gleichgewicht $\ln \frac{\varrho_i}{\varrho_{i0}} = - \frac{M_i g x}{RT}$ (x = Höhe über dem Erdboden, ϱ_{i0} = Dichte der Komponente i an der Erdoberfläche). Da überdies grad $T = 0$ angenommen wurde, so folgt $\vec{D}_i = 0$, wie es im Gleichgewicht sein muß.

Der Diffusionsstrom (35) läßt sich noch in anderer Form darstellen, indem die Dichte ϱ mittels (16) durch den Gesamtdruck und die Konzentration der Komponente 1 ausgedrückt wird. Es ergibt sich

$$(38) \quad \left\{ \begin{aligned} \vec{D}_1 = a & \left[\vec{K}_1 - \vec{K}_2 + RT \left(\frac{1}{M_2} - \frac{1}{M_1} \right) \text{grad} \ln p \right. \\ & - \frac{RT}{M_2 \varrho_1 + M_1 \varrho_2} \cdot \frac{\varrho^2}{\varrho_1 \varrho_2} \cdot \text{grad} \frac{\varrho_1}{\varrho} \Big] \\ & \left. + \left[a \left(u_1 + \frac{RT}{M_1} - u_2 - \frac{RT}{M_2} \right) - b \right] \text{grad} \ln T. \right\} \end{aligned} \right.$$

Hier erscheint der Diffusionsstrom in anderer Weise zerlegt als in (35). Diese Darstellung ist dann zweckmäßig, wenn der Gesamtdruck p in allen Teilen der Gasmischung derselbe ist, wie es bei Diffusionsversuchen gewöhnlich der Fall ist. Den Anteil des Diffusionsstroms, der proportional zum Druckgradienten ist, bezeichnet man als Druckdiffusion¹⁾. Der Koeffizient des zum Temperaturgradienten proportionalen Gliedes ist der Thermodiffusionskoeffizient bei konstantem Druck. Sein Verhältnis zum Koeffizienten der gewöhnlichen Diffusion infolge Konzentrationsgefälles bei konstantem Druck ist im wesentlichen der Trennfaktor des Thermodiffusionsprozesses.

Es ist hier noch auf folgendes hinzuweisen. Die Diffusionsströme \vec{D}_i ($i = 1, 2$) beziehen sich, wie schon erwähnt, auf eine mit

1) S. Chapman, Philosophical Magazine [6] **34**. S. 146. 1917.

der Geschwindigkeit \vec{v} , also mit der Schwerpunktschwindigkeit des Volumenelements, mitbewegte Fläche. Wird in einem abgeschlossenen Gefäß durch Herstellung eines Temperaturgradienten eine Thermodiffusion bei konstantem Druck eingeleitet, so diffundieren durch eine im Raum feste Fläche gleichviel Moleküle der einen und der anderen Art in entgegengesetzten Richtungen. D. h. die mittlere Geschwindigkeit der Moleküle ist hier gleich Null, nicht aber die Schwerpunktschwindigkeit, weil sich in einem Teil des Gefäßes die leichteren, in einem anderen Teil die schwereren Moleküle ansammeln. Es ist daher eine Umrechnung des Diffusionsstromes bezüglich der mit der Geschwindigkeit \vec{v} bewegten Fläche auf eine im Raum feste Fläche durchzuführen. Sie liefert das Ergebnis, daß bei annähernd gleichem Molekulargewicht der beiden Komponenten der relative Unterschied der Diffusionsströme bei mitbewegter bzw. ruhender Fläche von der Ordnung $\frac{(M_1 - M_2)}{(M_1 + M_2)}$ ist. Er kann also bei der Isotopentrennung mit $M_1 \approx M_2$ in der Regel vernachlässigt werden.

Der Wärmestrom (36) ist ebenfalls zusammengesetzt. Der erste Teil ist der Energietransport infolge Diffusion, der zweite Teil ist der Wärmestrom infolge des Temperaturgefälles. Bei einer Messung der Wärmeleitfähigkeit von Gasmischungen ist dies zu beachten.

Der Einfachheit halber sei vorübergehend $\vec{K}_1 = \vec{K}_2$ vorausgesetzt. Nimmt man die Messung des Wärmestroms am gleichmäßig durchmischten Gas bei konstantem Druck vor, so ist zu Beginn eine Thermodiffusion vorhanden, aber $\text{grad} \left(\frac{q_1}{q} \right) = 0$. Der Wärmestrom

berechnet sich durch Elimination von \vec{D}_1 aus (38) und (36). Er ent-

spricht einer Wärmeleitfähigkeit $\left[c + b \left(u_2 + \frac{RT}{M_2} - u_1 - \frac{RT}{M_1} \right) \right] \frac{1}{T}$. Wartet man dagegen, bis sich ein stationärer Zustand eingestellt hat, so

ergibt sich wegen $\vec{D}_1 = 0$ die Wärmeleitfähigkeit zu $\frac{(c - \frac{b^2}{a})}{T}$

und dies ist nach (41) stets positiv. Durch Vergleich dieser beiden Wärmeleitfähigkeiten ist es im Prinzip möglich, den Koeffizienten der Thermodiffusion zu bestimmen. Für Gasmischungen mit wenig verschiedenen Molekulargewichten und gleichem Stoßquerschnitt (d. h. Kraftgesetz) der beiden Komponenten ist der relative Unterschied der beiden Wärmeleitfähigkeiten von der Größenordnung $\left(\frac{M_2 - M_1}{M_2 + M_1} \right)^2 \cdot \frac{q_1 q_2}{q^2}$. Bei verschiedenen Kraftgesetzen kann dieser Unterschied wesentlich größer werden.

Nun noch einige Bemerkungen zur inneren Reibung. Der übliche und den Erfahrungen weitgehend entsprechende phänomenologische Ansatz ist

$$(39) \quad p_{ik} - p \delta_{ik} = \sum_{l=1}^3 \sum_{m=1}^3 \alpha_{iklm} L_{lm} = \frac{1}{2} \sum_{l=1}^3 \sum_{k=1}^3 \alpha_{iklm} \left(\frac{\partial v_l}{\partial x_m} + \frac{\partial v_m}{\partial x_l} \right).$$

Die Zahl 81 der Konstanten reduziert sich wesentlich wegen der Isotropie; ferner ist wegen des Schwerpunkts- und des Drehimpulsatzes $p_{ik} = p_{ki}$; der Reziprozitätssatz von Onsager fordert $\alpha_{iklm} = \alpha_{lmik}$; das gibt aber hier keine weitere Beschränkung. Es bleiben zwei unabhängige Koeffizienten, die gewöhnliche Reibungskonstante η und die Volumenviskosität; die letztere wird gewöhnlich (auch bei Enskog) dadurch eliminiert, daß man den Druck in der Gleichung des idealen Gases dem Mittelwert der drei Normaldrucke p_{11} , p_{22} , p_{33} gleichsetzt.

Für die Energiedissipation (30) ergibt sich mit den Ansätzen (31) und (39), wenn η die Reibungskonstante ist

$$(40) \quad \left\{ \begin{aligned} T \vartheta &= a (\vec{L}_{D_1} - \vec{L}_{D_2})^2 + 2b (\vec{L}_{D_1} - \vec{L}_{D_2}, \vec{L}_W) + c \vec{L}_W^2 \\ &+ \eta \cdot \left[\frac{2}{3} \left(\frac{\partial v_1}{\partial x_1} - \frac{\partial v_2}{\partial x_2} \right)^2 + \frac{2}{3} \left(\frac{\partial v_2}{\partial x_2} - \frac{\partial v_3}{\partial x_3} \right)^2 + \frac{2}{3} \left(\frac{\partial v_3}{\partial x_3} - \frac{\partial v_1}{\partial x_1} \right)^2 \right. \\ &\left. + \left(\frac{\partial v_1}{\partial x_2} + \frac{\partial v_2}{\partial x_1} \right)^2 + \left(\frac{\partial v_2}{\partial x_3} + \frac{\partial v_3}{\partial x_2} \right)^2 + \left(\frac{\partial v_3}{\partial x_1} + \frac{\partial v_1}{\partial x_3} \right)^2 \right]. \end{aligned} \right.$$

Der Koeffizient von η , die Rayleighsche Dissipationsfunktion, sei im folgenden mit Ψ abgekürzt. Damit das Integral über ϑ für ein abgeschlossenes System bei beliebigen Bedingungen positiv ist, ist notwendig und hinreichend, daß

$$(41) \quad \eta > 0, \quad a > 0, \quad ac - b^2 > 0 \text{ und damit auch } c > 0.$$

Also ist ϑ selbst immer positiv.

Der Ausdruck (40) läßt eine bemerkenswerte Umformung zu. Elimination von $\vec{L}_{D_1} - \vec{L}_{D_2}$ mit Hilfe der ersten Gl. (31) gibt

$$(42) \quad T \vartheta = \frac{1}{a} \vec{D}_1^2 + \left(c - \frac{b^2}{a} \right) \frac{1}{T^2} (\text{grad } T)^2 + \eta \Psi.$$

Damit scheint die Energiedissipation additiv aus drei Gliedern zusammengesetzt, die auf je einen der irreversiblen Prozesse, nämlich Diffusion, Wärmeleitung und innere Reibung, Bezug haben. Es ist so, als ob jeder dieser Prozesse seinen spezifischen Beitrag zur Energiedissipation gibt und als ob ihre gegenseitige Kopplung, die sich ja in der Thermodiffusion äußert, keine gemischten Glieder in $T \vartheta$ liefert. Eine Verallgemeinerung dieses Ergebnisses ist jedoch nicht erlaubt und führt in anderen Fällen sogar zu falschen

Folgerungen¹⁾. Das ist auch daran zu erkennen, daß der Ausdruck (42) in seiner Zusammensetzung heterogen ist; er enthält teils Ströme (\vec{D}_1), teils „Kräfte“ ($\text{grad } T$) und es besteht natürlich eine Willkür, für welche irreversible Erscheinung man den Strom, bzw. die „Kraft“ in die Energiedissipation einsetzt. Sind nur zwei irreversible Prozesse in isotropem Material einander überlagert, so ist eine Darstellung von \mathcal{P} ohne Kopplungsglied immer möglich, indem für den einen der beiden Prozesse der Strom, für den anderen die „Kraft“ eingeführt wird; bei mehr als zwei überlagerten irreversiblen Prozessen geht das im allgemeinen nicht mehr; aber auch schon bei zwei irreversiblen Prozessen ist eine solche Zerlegung nicht mehr möglich, wenn sie unter dem Einfluß eines Magnetfeldes, d. h. unter einer Einwirkung rotatorischen Charakters ablaufen¹⁾.

Die obigen phänomenologischen Ansätze scheinen zunächst nicht die allgemeinsten möglichen zu sein, selbst bei Forderung einer linearen Beziehung zwischen Strömen und „Kräften“. Der allgemeinste Ansatz müßte eine lineare Beziehung zwischen Diffusions-, Energie- und Impulsstrom einerseits und den „Kräften“ \vec{L}_{D_i} , \vec{L}_W und L_{ik} andererseits unter Berücksichtigung des Onsagerschen Reziprozitätssatzes herstellen. Danach würden die Diffusionsströme und der Wärmestrom auch von den Geschwindigkeitsgradienten und die Reibungsdrucke auch von den Gradienten der Konzentrationen und der Temperatur und von $\vec{K}_1 - \vec{K}_2$ abhängen. Nach Enskog besteht eine solche Abhängigkeit bei einatomigen Gasen nicht. Es läßt sich aber auch allgemein auf Grund der Isotropie der Gasmischung und wegen $p_{ik} = p_{ki}$ einsehen, daß ein solcher Zusammenhang bei Mischungen beliebiger idealer Gase nicht möglich ist.

5. Thermodiffusion in realen Gasen und Flüssigkeiten

Die Überlegungen zur Thermodiffusion mit Konvektion in Mischungen idealer Gase lassen sich ohne weiteres auf Mischungen realer Gase und auf flüssige Lösungen mit zwei oder mehr unabhängigen Komponenten übertragen. Die Kontinuitätsgleichungen für die Mengen der Komponenten, für den Impuls und für die Energie bleiben in der in (7), (8), (9) bzw. (12) angegebenen Form bestehen. Die Energie U und die Entropie S lassen sich aber, außer bei verdünnten Lösungen und realen Gasen mit geringer Konzentration einer Komponente, nicht mehr in der Form (13) und (14) darstellen. Sie sind in allgemeiner Form durch die Zustandsgrößen auszudrücken. Als solche seien neben der Temperatur T die Dichten ρ_i ($i = 1, 2, \dots, n$)

1) J. Meixner, a. a. O.

der einzelnen Komponenten gewählt. n sei die Zahl der Komponenten.

Für jede ist ein Diffusionsstrom \vec{D}_i einzuführen und es gilt

$$(43) \quad \vec{D}_1 + \vec{D}_2 + \dots + \vec{D}_n = 0.$$

Für die Zustandsfunktionen U und S gilt nach den beiden Hauptsätzen der Thermodynamik

$$(44) \quad T dS = dU - \sum_{i=1}^n \frac{\mu_i}{\varrho} d\varrho_i.$$

Sie sind auf 1 g bezogen, ebenso wie die thermodynamischen Potentiale μ_i der Komponente i . Werden die Konzentrationen ϱ_i/ϱ konstant gehalten, so kann die Arbeit nur in einer Volumenarbeit gegen den Druck p bestehen. Also ist

$$\sum_{i=1}^n \frac{\mu_i}{\varrho} d\varrho_i = \sum_{i=1}^n \mu_i d \frac{\varrho_i}{\varrho} + \sum_{i=1}^n \frac{\mu_i \varrho_i}{\varrho^2} d\varrho = \sum_{i=1}^n \mu_i d \frac{\varrho_i}{\varrho} + \frac{p}{\varrho^2} d\varrho.$$

Aus (44) folgt daher, wenn die totalen Differentialquotienten von U und ϱ_i nach der Zeit aus den Gl. (7) und (12) eingesetzt werden (in (7) ist jetzt $i = 1, 2, \dots, n$)

$$(45) \quad \left\{ \begin{aligned} T \varrho \frac{ds}{dt} &= \sum_{i=1}^n (\vec{K}_i, \vec{D}_i) - \operatorname{div} \vec{W} + \sum_{i=1}^n \mu_i \operatorname{div} \vec{D}_i \\ &\quad + \sum_{i=1}^3 \sum_{k=1}^3 (p \delta_{ik} - p_{ik}) \frac{\partial v_i}{\partial x_k}. \end{aligned} \right.$$

Diese Gleichung hat die Form einer Kontinuitätsgleichung vom Typ (22), wenn

$$(46) \quad \vec{S} = \frac{1}{T} \left(\vec{W} - \sum_{i=1}^n \mu_i \vec{D}_i \right)$$

als Entropiestromung (ohne Konvektionsanteil) und

$$(47) \quad \left\{ \begin{aligned} T \vartheta &= \sum_{i=1}^n \left(\vec{D}_i, \vec{K}_i - T \operatorname{grad} \frac{\mu_i}{T} \right) - \left(\frac{\vec{W}}{T}, \operatorname{grad} T \right) \\ &\quad + \sum_{i=1}^3 \sum_{k=1}^3 (p \delta_{ik} - p_{ik}) \frac{\partial v_i}{\partial x_k} \end{aligned} \right.$$

als Energiedissipation definiert wird.

Damit ist gezeigt, daß die Ergebnisse (23) und (24) in diesem allgemeinen Fall bestehen bleiben. Auch hier ist der phänomenologische Ansatz (31) und (39) unter Berücksichtigung des Onsager'schen Reziprozitätssatzes zu machen und alle Folgerungen der letzten Abschnitte, die nicht auf der Anwendung der Gesetze der idealen

Gase beruhen, behalten ihre Gültigkeit. Bei zwei Komponenten ist die Zahl der unabhängigen Koeffizienten dieselbe wie im Fall der Mischung zweier idealer Gase.

In festen Lösungen und Mischungen (Legierungen) ist eine eigentliche Konvektion auszuschließen. Man wird hier die Diffusionsströme nicht auf eine mit der Geschwindigkeit \vec{v} bewegte Fläche, sondern auf eine im Gitter feste Fläche beziehen. Dann ist aber

nicht mehr $\sum_{i=1}^n \vec{D}_i = 0$. Statt der Konvektion sind die Verschiebungen

der Gitterpunkte, statt der Reibungsdrucke die elastischen Spannungen einzuführen. Die phänomenologischen Ansätze für die Beziehungen zwischen den Strömen und den „Kräften“ (einschließlich der inneren Spannungen) sind, solange man mit linearen Ansätzen durchkommt, im wesentlichen dieselben wie oben; auch der Onsagersche Reziprozitätssatz ist wieder anwendbar. Die Zahl der unabhängigen Koeffizienten ist jedoch wegen der Anisotropie (außer bei kubischen Kristallstrukturen) größer als bei Flüssigkeiten und Gasen.

6. Zusammenhang mit den Überführungswärmen

Ein thermodynamisches System sei stationär genannt, wenn es mit seiner Umgebung nur Wärme, aber keine Stoffmengen austauscht, und wenn sich in seinem Inneren keine zeitlichen Änderungen der Zusammensetzung und der Temperatur abspielen. Die Temperatur braucht jedoch nicht überall dieselbe zu sein. Zur Behandlung solcher stationärer Systeme hat Eastman¹⁾ den Begriff der Überführungswärmen eingeführt. Wagner²⁾ hat in sehr allgemeinen Untersuchungen diesen Begriff insbesondere auch auf stationäre Systeme mit elektrischen Erscheinungen angewandt. Beim Problem der Thermodiffusion ist die Definition der Überführungswärme so auszusprechen. Es seien zwei gleich zusammengesetzte Mischungen von zwei Gasen mit gleicher Temperatur gegeben. Nun soll 1 g des Gases 1 vom ersten in das zweite System, 1 g des Gases 2 vom zweiten in das erste System quasistatisch übergeführt werden (die beiden Mischungen sollen so große Massen haben, daß sich bei der Überführung von je 1 g die Konzentrationen praktisch nicht ändern). Um den Vorgang isotherm durchzuführen, ist eine Überführungswärme Q dem System 1 zu entziehen und dem System 2 zuzuführen. In unserer Darstellung des Diffusionsvorganges ist also

1) E. D. Eastman, Journ. Amer. Chem. Soc. 48. S. 1482. 1926; 50. S. 283. 292. 1928.

2) C. Wagner, Ann. d. Phys. [5] 3. S. 629. 1929; 6. S. 370. 1930.

die Überführungswärme nichts anderes als die Wärmemenge, die mit den Diffusionsströmen \vec{D}_1 und \vec{D}_2 mitströmt, wenn insgesamt je 1 g der beiden Komponenten in entgegengesetzten Richtungen durch eine mit der Geschwindigkeit \vec{v} bewegte und zu ihr senkrechte Fläche diffundiert ist. Nach (36) ist für isotherme Diffusion

$$\vec{W} = \frac{b}{a} \vec{D}_1.$$

Die Überführungswärme Q ist daher durch den Koeffizienten b/a gegeben. Die Bedeutung der Überführungswärme liegt darin, daß das stationäre Gleichgewicht (zu unterscheiden vom thermodynamischen Gleichgewicht mit einheitlicher Temperatur des Systems) durch sie ausgedrückt werden kann. Im stationären System ist

$$\vec{D}_1 = \vec{D}_2 = 0.$$

Aus (35) folgt daher

$$(48) \quad \vec{K}_1 - \vec{K}_2 + T \operatorname{grad}(\Phi_1 - \Phi_2) = Q \cdot \frac{1}{T} \operatorname{grad} T.$$

Für zwei Gasmischungen, die durch eine Röhre verbunden sind und die durch Wärmebäder auf den Temperaturen T und $T + dT$ gehalten werden, stellt sich im Falle konservativer Kräfte ($\vec{K}_i = -\operatorname{grad} V_i$) ein Konzentrations- und Druckunterschied ein derart, daß

$$(49) \quad d(V_2 - V_1) + T d(\Phi_1 - \Phi_2) = \frac{Q}{T} dT.$$

Diese Gleichung reicht gerade aus, um den Konzentrationsunterschied bei gegebenen dT zu bestimmen, denn der Druckunterschied ergibt sich aus (8). Für das stationäre System ist ja $\vec{v} = 0$ und $-dp = \rho_1 dV_1 + \rho_2 dV_2$.

Daß die Überführungswärme das stationäre Gleichgewicht bestimmt, beruht in unserer Behandlung des irreversiblen Vorgangs der Diffusion und Wärmeleitung darauf, daß $\alpha_{13} = \alpha_{31}$ [vgl. (31) und (34)] und damit auf dem Onsagerschen Reziprozitätssatz.

Eastman und Wagner leiten Beziehungen vom Typ (49) mit Hilfe von quasithermodynamischen Betrachtungen ab. Bei Eastman ist speziell die Annahme gemacht, daß der Entropieaustausch zwischen nichtisothermen Teilsystemen nur durch Stoffübergang, aber nicht durch Wärmeleitung erfolgt. Bei Wagner ist dieselbe Annahme in einer anderen Form gemacht; er nimmt an, daß der Austausch der Komponenten zwischen zwei Teilsystemen bei einem gedachten Kreisprozeß in so kurzen Zeiten erfolgt, daß die durch Diffusion übertragene Wärmemenge groß gegen die durch Wärmeleitung im stationären Zustand übertragene Wärmemenge ist.

Daß diese Annahme im vorliegenden Fall auf die Beziehung $\alpha_{13} = \alpha_{31}$ führt, ist leicht einzusehen. Für $D_1 \vec{D}_2 = 0$ ist ja nach (31) und (32) und wegen der mit rein thermodynamischen Betrachtungen abgeleiteten Beziehungen $\alpha_{11} = -\alpha_{12} > 0$, $\alpha_{32} = -\alpha_{31}$ (vgl. S. 344)

$$\vec{W} = \left(\alpha_{33} - \frac{\alpha_{13} \alpha_{31}}{\alpha_{11}} \right) \vec{L}_W.$$

Vernachlässigt man die stationäre Wärmeleitung, so setzt man damit $\alpha_{33} \alpha_{11} = \alpha_{13} \alpha_{31}$ und das ist mit (33) nur verträglich, wenn $\alpha_{13} = \alpha_{31}$ ist.

Zur Ableitung dieses Ergebnisses ist jedoch keine quasithermodynamische Überlegung erforderlich, es folgt ja unmittelbar aus dem Onsagerschen Reziprozitätssatz. Überdies ist diese Überlegung mit der Annahme vernachlässigbarer stationärer Wärmeleitfähigkeit nicht ohne weiteres gerechtfertigt, weil Wärmeleitung und Diffusion nicht unabhängige irreversible Prozesse sind; im Gegenteil sind ihre Mechanismen eng miteinander verknüpft. Wagner hat die Schwierigkeiten einer solchen Annahme ausführlich erörtert (a. a. O. S. 643). Daß solche Überlegungen trotzdem häufig zu richtigen Ergebnissen führen, bedeutet natürlich für sie eine gewisse Rechtfertigung. Da sie in manchen Fällen aber auch versagen können [z. B. bei der analogen Behandlung der thermoelektrischen Effekte im Magnetfeld¹⁾], ist es zweckmäßiger, sie durch Anwendung des weiter reichenden Reziprozitätssatzes von Onsager zu ersetzen.

Auch bei einer Mischung von beliebig vielen idealen oder realen Gasen oder flüssigen Lösungen (die Zahl der Komponenten sei n) reichen die Überführungswärmen aus, um das stationäre Gleichgewicht festzulegen. Für die Diffusionsströme gilt (43). Der phänomenologische Ansatz (31) ist zu verallgemeinern in

$$(50) \quad \vec{D}_i = \sum_{k=1}^n \alpha_{ik} \vec{L}_{Dk} + \beta_i \vec{L}_W; \quad i = 1, 2, \dots, n.$$

$$(51) \quad \vec{W} = \sum_{k=1}^n \beta'_k \vec{L}_{Dk} + \gamma \vec{L}_W.$$

Die \vec{L}_{Dk} sind wie in (28) bzw. (47) [vgl. (30)] definiert. Nach Onsager gilt

$$(52) \quad \alpha_{ik} = \alpha_{ki}; \quad \beta'_i = \beta_i;$$

ferner gilt wegen (43)

$$(53) \quad \sum_{i=1}^n \alpha_{ik} = 0 \text{ für } k = 1, 2, \dots, n; \quad \sum_{i=1}^n \beta_i = 0.$$

1) J. Meixner, a. a. O.

Q_k sei nun die überführte Wärme, wenn 1 g der Komponente k ($k = 1, 2, \dots, n$) in der einen Richtung, 1 g der Komponente n in der entgegengesetzten Richtung überführt wird; per def. ist also

$Q_n = 0$. Wir behaupten, daß $\beta_i = \sum_{k=1}^n \alpha_{ik} Q_k$. Wird dies nämlich

in (51) eingesetzt und werden dann die \vec{L}_{Dk} mittels (50) ausgedrückt, so entsteht wegen (52)

$$(54) \quad \vec{W} = \sum_{k=1}^n Q_k \vec{D}_k + \left(\gamma - \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^n \alpha_{ik} Q_i Q_k \right) \vec{L}_W.$$

Andererseits gilt für den stationären Zustand ($\vec{D}_i = 0$), wenn man die β_i in (50) durch die Überführungswärmen ersetzt

$$(55) \quad \sum_{k=1}^n \alpha_{ik} (\vec{L}_{Dk} + Q_k \vec{L}_W) = 0; \quad i = 1, 2, \dots, n.$$

Diese n homogenen Gleichungen sind nicht voneinander unabhängig. Man kann also nicht auf $\vec{L}_{Dk} + Q_k \vec{L}_W = 0$ schließen. Wegen (53) kann man sie jedoch in der Form schreiben

$$\sum_{k=1}^{n-1} \alpha_{ik} (\vec{L}_{Dk} - \vec{L}_{Dn} + Q_k \vec{L}_W) = 0; \quad i = 1, 2, \dots, n-1.$$

Diese $n-1$ homogenen Gleichungen für die $n-1$ Funktionen $\vec{L}_{Dk} - \vec{L}_{Dn} + Q_k \vec{L}_W$ sind voneinander unabhängig; es folgt also

$$(56) \quad \vec{L}_{Dk} - \vec{L}_{Dn} + Q_k \vec{L}_W = 0; \quad k = 1, 2, \dots, n-1.$$

Diese Bedingungen reichen zur Festlegung des stationären Gleichgewichts aus. Sie sind in den von Wagner angegebenen allgemeineren Gleichungen enthalten.

Die Überlegungen dieses Abschnitts lassen sich mit geringen Änderungen auch auf feste Lösungen übertragen (vgl. den letzten Absatz des Abschnitts 5).

Zusammenfassung

Zur Behandlung von irreversiblen Vorgängen ist in vielen Fällen die sogenannte thermodynamisch-phänomenologische Methode geeignet. Ihre thermodynamische Seite besteht in der Aufstellung der Erhaltungssätze für die Stoffmengen, für Energie und Impuls, bei Systemen mit elektrischen Erscheinungen auch für die Ladung und in der Aufstellung der Entropiebilanz für jedes Volumenelement.

Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik ist bei irreversiblen Vorgängen so zu formulieren, daß eine Entropieströmung existiert, die räumlich verteilte Quellen (lokale Entropieerzeugung), aber keine Senken hat. Die phänomenologische Seite der Methode besteht in sogenannten phänomenologischen Ansätzen, die lineare Beziehungen zwischen den Strömen (Energie-, Impuls-, Diffusionsstrom usw.) und den sie hervorruhenden Ursachen (Temperatur-, Geschwindigkeits-, Konzentrationsgradient usw.) vermitteln. Diese Ansätze geben im allgemeinen die wirklichen Verhältnisse in einem sehr weiten Bereich wieder. Besonders zweckmäßig ist es, für die Ursachen der verschiedenen Ströme geeignete verallgemeinerte Kräfte einzuführen; so ist der Diffusion als verallgemeinerte Kraft nicht der Konzentrationsgradient, sondern im wesentlichen der Gradient der Planckschen charakteristischen Potentiale zuzuordnen. Eine sehr wichtige Rolle für diese phänomenologischen Ansätze spielt der Onsagersche Reziprozitätssatz, der auf allgemeinen schwankungstheoretischen Überlegungen beruht und der für irreversible Vorgänge eine wichtige Ergänzung der beiden Hauptsätze darstellt. Er gibt Symmetriebeziehungen für die Kopplung, die bei mehreren einander überlagerten irreversiblen Prozessen eintritt. Mit dieser Methode lassen sich nicht nur stationäre, sondern zeitlich beliebig ablaufende Vorgänge behandeln. Zunächst wird sie am Beispiel der Wärmeleitung in anisotropen Kristallen auseinandergesetzt. Als Anwendung wird ausführlich die nichtstationäre Thermodiffusion mit Konvektion in einer Mischung von zwei idealen Gasen behandelt. Auf die Verhältnisse bei der Thermodiffusion von paramagnetischen Gasen im Magnetfeld wird kurz hingewiesen. Die Überlegungen lassen sich leicht auf die Thermodiffusion in realen Gasen, Flüssigkeiten und festen Körpern ausdehnen. In stationären Systemen (ohne Diffusionsströme, mit zeitlich konstanter Temperaturverteilung) stimmen die Ergebnisse mit den von Eastman und Wagner mit Hilfe des Begriffs der Überführungswärme auf quasithermodynamischer Grundlage gewonnenen Ergebnissen überein; diese Überführungswärmen haben im phänomenologischen Ansatz eine einfache und anschauliche Bedeutung. Gewissen Einwänden, denen die quasithermodynamische Methode ausgesetzt ist, unterliegt die thermodynamisch-phänomenologische Methode nicht.

Berlin, I. Institut für theoretische Physik und I. Physikalisches Institut der Universität Berlin.

(Eingegangen 7. April 1941)

Über die Differentialgleichungen der Wellenausbreitung in Gasen

Von Karl Bechert

Zusammenfassung

Eine Zusammenstellung von Bemerkungen, die für die Bearbeitung von Problemen der Wellenausbreitung in Gasen nützlich sein können. — § 1. Einleitung, Ergebnisse. § 2. Über die Ausnützung von Ähnlichkeitstransformationen. § 3. Die Veränderlichen m , t . § 4. Eine nicht-lineare partielle Differentialgleichung zweiter Ordnung und ihre Integration durch „Aufspaltung“. § 5. Über das Problem der Ausbreitung ebener Wellen in idealen Gasen, wenn der Zusammenhang polytropher Zustandsänderung nicht vorausgesetzt wird.

§ 1. Einleitung, Ergebnisse

Die Ausbreitung von Wellen endlicher Amplitude in Gasen wird durch nicht-lineare Differentialgleichungen beschrieben. Das Problem der ebenen reibungsfreien Wellen läßt sich unter der Voraussetzung polytropher Zustandsänderungen vollständig erledigen, wie schon Riemann gezeigt hat; für die physikalisch meist vorkommenden Fälle kann die Lösung sogar in handliche Form gebracht werden¹⁾. Für die Gleichungen der Ausbreitung von Zylinder- und Kugelwellen kann wenigstens eine Klasse von Lösungen angegeben werden²⁾. Die Behandlung solcher Aufgaben führt auf Fragen und Ergebnisse, die gegenüber den sonst in der theoretischen Physik vorkommenden Rand- und Anfangswertaufgaben partieller Differentialgleichungen ungewohnt sind. Zum Beispiel ist bei ebenen Wellen eine „Umkehrungsrechnung“ zur Lösung der Anfangswertaufgabe nötig (I, § 6); für ein Verhältnis α der spezifischen Wärmen: $\frac{c_p}{c_v} = \frac{5}{3}$ hat man zwei Funktionen F und G zweier Veränderlichen ξ , η aus folgenden Gleichungen zu bestimmen [I, (51)]:

$$(1a) \quad \sqrt{\frac{3}{2}} x = \left(\frac{\partial}{\partial \eta} \left[\frac{F(\xi + \eta) + G(\xi - \eta)}{\xi} \right] \right)_{\xi = \bar{\xi}, \eta = \bar{\eta}},$$

$$(1b) \quad 0 = \left(\frac{\partial}{\partial \xi} \left[\frac{F(\xi + \eta) + G(\xi - \eta)}{\xi} \right] \right)_{\xi = \bar{\xi}, \eta = \bar{\eta}},$$

1) K. Bechert, Ann. d. Phys. [5] 37. S. 89. 1940; Erweiterung in Ann. d. Phys. [5] 38. S. 1. 1940. Im folgenden als Arbeit I und II zitiert.

2) K. Bechert, Ann. d. Phys. [5] 39. S. 169. 1941; im folgenden als Arbeit III zitiert.

wobei die Größen ξ, η physikalisch die „Anfangswerte“ von ξ, η darstellen und vorgegebene Funktionen von x sind. Die Lösung dieser Aufgabe für $x = \frac{5}{3}$ und die des entsprechenden komplizierteren Problems für $x = \frac{7}{5}$ — dort treten zweite Differentialquotienten auf und in verwickelterer Form als die ersten in (1) — ist in der Arbeit I gegeben; es dürfte ganz interessant sein, ist aber nicht die Absicht der vorliegenden Arbeit, den allgemeinen Algorithmus aufzufinden, der solche Aufgaben in einfacher Weise löst.

Bemerkenswert scheint mir auch, daß stehende ebene Wellen endlicher Amplitude zwischen festen Wänden nicht durch den naheliegenden Ansatz $f(x)g(t)$ für die Dichteschwankung $\varrho - \varrho_0$ gegenüber dem ungestörten Wert ϱ_0 oder die Strömungsgeschwindigkeit u geliefert werden. Die einzige physikalisch zu stellende Bedingung ist $u=0$ am Rand, und diese ist mit dem genannten Ansatz hier nicht verträglich. Trotzdem hat u Knoten, also Stellen, an denen es für alle t Null ist; diese Stellen liegen übrigens genau da, wo sie nach der üblichen Rechnung, die beliebig kleine Amplituden voraussetzt, liegen sollen. Auch daß die Extrema von ϱ an den Knotenstellen von u liegen, ist für endliche Amplituden noch richtig (I, § 7, 2); dagegen hat $\varrho - \varrho_0$ nach der Rechnung für endliche Amplituden keine Knoten, im Gegensatz zur üblichen Theorie beliebig kleiner Amplituden.

Ergebnisse. Ich will hier von Methoden sprechen, die zur Auffindung spezieller Lösungen solcher und verwandter hydrodynamischer Aufgaben dienen können. In § 2 ist von den Differentialgleichungen die Rede, die in den Arbeiten I—III (über ebene und über Zylinder- und Kugelwellen) behandelt wurden. Diese Gleichungen erlauben eine einfache Ähnlichkeitstransformation. Man kann sie dazu ausnützen, spezielle Integrale zu finden, und z. B. die in der Arbeit III gegebene Lösung mit ihrer Hilfe ableiten (§ 2). Die Methode ist verallgemeinerungsfähig.

§ 3 will darauf aufmerksam machen, daß es zweckmäßig sein kann, z. B. bei ebenen Wellen statt der Veränderlichen x, t die Größen m, t einzuführen; dabei bedeutet $m = \int_{x_0}^x \varrho dx$ die in einer bestimmten Gasschicht enthaltene Masse. Diese Substitution verdanke ich Herrn Dr. H. Marx.

Die Differentialgleichungen für die ebene Bewegung lassen sich auf eine nicht-lineare Differentialgleichung zweiter Ordnung für eine Unbekannte zurückführen. Da die Lösung für ebene Wellen be-

kannt ist (vgl. die Arbeiten I und II), so folgt, daß diese unangenehm aussehende Differentialgleichung streng integriert werden kann. Die Art des Rechenverfahrens, das dabei angewandt werden muß, ist recht merkwürdig: es kommt darauf hinaus, die Gleichung in zwei niedrigerer Ordnung aufzuspalten und diese zu integrieren. Das Integral enthält *zwei* willkürliche Funktionen, obwohl es eine Beziehung zwischen ersten Differentialquotienten ist (§ 4). Die Anwendung des Aufspaltungsverfahrens auf die gewöhnliche Wellengleichung mit zwei unabhängigen Veränderlichen gibt ein erstes Integral der Wellengleichung, das zwar auch aus der allgemeinen d'Alembertschen Lösung leicht abgeleitet werden kann, das aber doch überrascht, wenn man es zum erstenmal sieht. Dabei ergibt sich die Frage, wieviel willkürliche Funktionen in einem Integral von partiellen Differentialgleichungen vorkommen müssen, damit es als allgemeines Integral betrachtet werden kann. Diese Frage ist grundsätzlich an Hand der Taylorsche Reihe beantwortbar (§ 4).

Die Methode der Variablen m, t läßt sich auch dann noch anwenden, wenn die Voraussetzung des polytropen Zusammenhangs zwischen Druck p und Dichte ϱ nicht von vornherein gemacht wird, wenn also nicht vorausgesetzt wird, daß:

$$(2) \quad p = \frac{a^2 \varrho^n}{n} + p_0$$

sei, wobei a, n und p_0 Konstante sein sollen. Die allgemein für ebene Wellen in idealen Gasen mit Reibung und Wärmeleitung geltenden Gleichungen werden in § 5 angeschrieben und auf m, t umgerechnet. Für ideale reibungsfreie nicht-wärmeleitende Gase ergibt sich als Integral der Gleichungen zwar formal wieder die Beziehung (2) mit $p_0 = 0, n = \infty$; aber an die Stelle von a tritt eine Funktion, die von m in willkürlicher Weise abhängt. Mit einem einfachen Eliminationsverfahren gewinnt man eine nicht-lineare Differentialgleichung zweiter Ordnung, und mit der in § 2 beschriebenen Transformationsmethode eine Lösung, welche die Zustandsgrößen in Abhängigkeit von einer willkürlich bleibenden Funktion von m enthält (§ 5). Eine Diskussion der Lösung zeigt, daß die damit beschriebenen Wellen ihre Form beim Weiterwandern verzerren — was nach den Ergebnissen der früheren Arbeiten zu erwarten war. Theoretisch können also auch hier Stoßwellen auftreten.

§ 2. Über die Ausnützung von Ähnlichkeitstransformationen

Wir gehen von den Differentialgleichungen aus, die für die Ausbreitung von ebenen Wellen oder von Zylinder- oder Kugewellen in reibungsfreien nicht-wärmeleitenden Gasen bei polytroper

Zustandsänderung gelten. Es wird also die Gültigkeit von (2) mit konstantem a , n , p_0 vorausgesetzt. Volumkräfte sollen nicht wirken. An Stelle von q , u führen wir wie in der Arbeit III ein:

$$(3) \quad \xi = \frac{2a q^{\frac{n-1}{2}}}{\sqrt{k(n-1)}}; \quad \eta = u \sqrt{n-1};$$

k gibt sozusagen die Dimension der Wellenausbreitung an, es ist $k = 1$ für ebene Wellen, $k = 2$ für Zylinderwellen, $k = 3$ für Kugelwellen. r bedeutet für $k = 1$ eine kartesische Koordinate (x), für $k = 2$ die Entfernung von der z -Achse eines Zylinderkoordinatensystems, für $k = 3$ die Entfernung vom Koordinatenanfang eines Kugelkoordinatensystems. Die hydrodynamischen Bewegungsgleichungen werden dann durch die eine Gleichung dargestellt:

$$(4a) \quad \eta_t + \frac{\eta \eta_r}{\sqrt{n-1}} + \frac{k \sqrt{n-1}}{2} \xi \xi_r = 0;$$

die Kontinuitätsgleichung durch:

$$(4b) \quad \xi_t + \frac{\eta \xi_r}{\sqrt{n-1}} + \frac{\sqrt{n-1}}{2} \xi \eta_r + \frac{(k-1) \sqrt{n-1}}{2} \frac{\xi \eta}{r} = 0.$$

Die Veränderlichen der Gl. (4) kann man einer Ähnlichkeitstransformation (Streckung) unterwerfen, ohne daß die Gleichungen sich ändern. Setzt man nämlich:

$$(5a) \quad \xi' = \alpha_1 \xi, \quad \eta' = \alpha_2 \eta, \quad r' = \alpha_3 r, \quad t' = \alpha_4 t$$

mit konstanten Koeffizienten α_i , so gelten für die gestrichenen Größen wieder die Gl. (4), wenn nur:

$$\frac{\alpha_2}{\alpha_1} = \frac{\alpha_2^2}{\alpha_3} = \frac{\alpha_1^2}{\alpha_3} \quad \text{und} \quad \frac{\alpha_1}{\alpha_4} = \frac{\alpha_1 \alpha_2}{\alpha_3},$$

wie das Einsetzen von (5a) in (4) zeigt. [Den Gl. (4) sieht man außerdem die Transformation $t \rightarrow t + \text{const}$ an, die uns aber hier nicht weiter beschäftigen soll; physikalisch ist sie übrigens selbstverständlich.] Die letzten Bedingungen verlangen nur, daß $\alpha_4 = \frac{\alpha_3}{\alpha_2}$ und daß $\alpha_2 = \pm \alpha_1$ sei. α_1 und α_3 bleiben willkürlich; wir können also behaupten, daß speziell durch die Transformation:

$$(5b) \quad r \rightarrow \beta r; \quad t \rightarrow \frac{\beta}{\gamma} t; \quad \xi \rightarrow \gamma \xi; \quad \eta \rightarrow \gamma \eta$$

die Gl. (4) bei beliebigem konstanten β , γ nicht geändert werden. Das bedeutet: das allgemeine Integral von (4) muß bei dieser Transformation formal unverändert bleiben.

Wir wollen das an einem einfachen Beispiel überlegen. Die Wellengleichung in zwei unabhängigen Veränderlichen:

$$(6a) \quad U_{xx} = U_{tt}$$

erlaubt die Transformation

$$(6b) \quad x' = \alpha x, \quad t' = \pm \alpha t, \quad U' = \beta U$$

mit beliebigem konstanten α, β . Das allgemeine Integral:

$$(6c) \quad U = f(x+t) + g(x-t)$$

bleibt in der Tat bei dieser Transformation seiner Form nach erhalten; es ist nämlich nach (6b, c):

$$(6d) \quad U' = \beta \left[f\left(\frac{x' \pm t'}{\alpha}\right) + g\left(\frac{x' \mp t'}{\alpha}\right) \right] \equiv f'(x' + t') + g'(x' - t').$$

Wir untersuchen jetzt die Folgerungen aus der sehr viel weitergehenden Forderung, daß die Funktion (6c) bei der Transformation (6b) in sich übergehen soll. Sie bedeutet, daß:

$$(6e) \quad U'(x', t') = U(x', t') = \beta U(x, t)$$

sein soll, daß nämlich die Funktion U' aus U einfach dadurch hervorgeht, daß man in U die Veränderlichen x, t durch x', t' ersetzt. Dann muß zugleich $U' = \beta U$ werden, wie (6e) zeigt. Das erzwingt eine Beziehung zwischen α und β , denn es muß sein (wir begnügen uns mit dem oberen Vorzeichen bei t'):

$$(7) \quad U' \equiv U(\alpha x, \alpha t) = \beta U(x, t).$$

Der Zusammenhang zwischen α und β kann aus (7) durch Differentiation nach α gefunden werden. Natürlich wäre er auch leicht aus (6c) zu finden, aber die Kenntnis des Integrals wollen wir jetzt nicht voraussetzen. Es ergibt sich:

$$U'_{x'} \cdot x + U'_{t'} \cdot t = \beta_{\alpha} U(x, t);$$

und weiter:

$$(8) \quad U'_{x'} \cdot x' + U'_{t'} \cdot t' = \frac{\alpha \beta_{\alpha}}{\beta} \cdot U'.$$

Da U' nur von x', t' abhängt und α, β explizit nicht enthält, so folgt: $\frac{\alpha \beta_{\alpha}}{\beta} = \text{const} = l; \beta = \alpha^l$. Es gibt also Lösungen mit der Eigenschaft:

$$(9) \quad U(\alpha x, \alpha t) = \alpha^l \cdot U(x, t);$$

α beliebig. Man kann sie finden, indem man aus (8) auf $U = x' \cdot F\left(\frac{x}{t}\right)$ schließt (die Striche sind jetzt unnötig), und F aus der Wellen-

gleichung (6a) bestimmt; dabei ergibt sich eine gewöhnliche Differentialgleichung zweiter Ordnung mit der unabhängigen Veränderlichen x/t . Durch die Forderung (6e) sind eben spezielle Lösungen aus der Gesamtheit aller möglichen Lösungen ausgesondert worden. In unserem Beispiel ist das allgemeine Integral bekannt, die Methode kann daher nichts grundsätzlich Neues über die Integrale geben. Wenn es sich aber darum handelt, von einer verzwickelt aussehenden Differentialgleichung irgendwelche Integrale zu finden, um einen wenn auch noch kleinen Einblick in ihre Möglichkeiten zu bekommen, so ist die Methode recht brauchbar.

Zum Beweise leiten wir die in der Arbeit III gefundene Lösung aus den Transformationseigenschaften (5b) ab. Wir schreiben:

$$(10) \quad \eta = f(r, t); \quad \xi = g(r, t);$$

f, g sind noch unbekannte Funktionen. Statt der aus (5b) fließenden Bedingung, daß die Gl. (10) bei der Transformation (5b) in Gleichungen derselben Art übergehen sollen, stellen wir die schärfere Bedingung — sie entspricht (6e) —, daß:

$$(11) \quad \gamma f(r, t) = f\left(\beta r, \frac{\beta}{\gamma} t\right); \quad \gamma g(r, t) = g\left(\beta r, \frac{\beta}{\gamma} t\right)$$

sei. Damit haben wir auf das allgemeine Integral verzichtet und uns auf eine Klasse von Lösungen beschränkt. Wie sie aussehen, wollen wir jetzt genauer bestimmen.

(11) bedeutet einen Zusammenhang zwischen β und γ ; auf dieselbe Weise wie im vorigen Beispiel bekommen wir aus der ersten Gl. (11) durch Differentiation nach γ :

$$(12) \quad f' = f'_r \cdot r' \cdot \frac{\beta_r \gamma}{\beta} + f'_t \cdot t' \left(\frac{\beta_r \gamma}{\beta} - 1 \right).$$

Nochmalige Differentiation nach γ zeigt, daß notwendigerweise gelten muß, entweder $\left(\frac{\beta_r \gamma}{\beta} \right)_\gamma \neq 0$, also:

$$(12a) \quad f'_r \cdot r' + f'_t \cdot t' = 0; \quad f' = -f'_r \cdot t';$$

oder:

$$(12b) \quad \frac{\beta_r \gamma}{\beta} = \text{const} = l; \quad f' = l f'_r \cdot r' + (l - 1) f'_t \cdot t'.$$

Die erste Möglichkeit (12a) gibt (die Striche lassen wir jetzt weg) aus der ersten Gleichung: $f = F_1\left(\frac{r}{t}\right)$ und aus der zweiten: $f = \frac{1}{t} F_2(r)$. Einsetzen der ersten Form in die zweite zeigt, daß $f = \frac{r}{t} \cdot \text{const}$; das heißt:

$$(13a) \quad \eta = \frac{r}{t} \cdot \text{const};$$

für die zweite Gl. (11) folgt ebenso:

$$(13b) \quad \xi = \frac{r}{t} \cdot \text{const.}$$

(13) entspricht der singulären Lösung (22a) der Arbeit III, denn t kann durch $t + \text{const}$ ersetzt werden. Zur Bestimmung der Konstanten hat man noch (13) in (4) einzusetzen.

Die zweite Möglichkeit (12 b) gibt: $\beta = \text{const} \cdot \gamma^l$ und, wenn wir die Striche wieder weglassen und $-\frac{1}{\alpha}$ an Stelle von l schreiben:

$$(14a) \quad r^\alpha \eta = F_3 \left(\frac{r^{\alpha+1}}{t + \text{const}} \right).$$

Die zweite Gl. (11) hat dieselbe Form wie die erste, daher gilt auch (hier zeigt sich der Nutzen der Einführung von Veränderlichen, die sich in gleicher Weise transformieren: ξ , nicht ϱ , transformiert sich so wie $u \sim \eta$):

$$(14b) \quad r^\alpha \xi = F_4 \left(\frac{r^{\alpha+1}}{t + \text{const}} \right).$$

Daraus folgt erstens, daß $r^\alpha \xi$ Funktion von $r^\alpha \eta$ ist — das war der allgemeinste Ansatz in III, vgl. dort Gl. (38) — und zweitens, daß $r^\alpha \eta$ nur von $\frac{r^{\alpha+1}}{t + \text{const}}$ abhängt — das hatten wir in III durch Einsetzen in die Differentialgleichungen (4) gefunden, vgl. dort Gl. (39), (41b), (43a). Auch, daß der Wert $\alpha = -1$ eine Sonderstellung einnimmt, ist deutlich; vgl. III, Gl. (43b).

Zur Bestimmung der Funktionen F_3, F_4 hat man (14a, b) in (4) einzusetzen. Dabei ergibt sich natürlich die in III gefundene Lösung, denn der Rechnungsgang ist derselbe.

Die Methode ist verallgemeinerungsfähig.

§ 3. Die Veränderlichen m, t

Die Differentialgleichungen für ebene Wellen können durch Einführung neuer Veränderlicher an Stelle von x, t übersichtlicher gemacht werden. Wir schreiben die Gleichungen in der Form:

$$(15) \quad \frac{du}{dt} + \frac{1}{\varrho} p_x = 0; \quad \frac{d\varrho}{dt} + \varrho u_x = 0;$$

d/dt bedeutet wie üblich die Änderung einer Größe beim Fortschreiten mit der bewegten Materie. Es sei

$$(16a) \quad m = \int_{x_0}^x \varrho dx$$

die Masse, die in einer Materieschicht zu bestimmter Zeit vorhanden ist (in der y - und z -Richtung sei das betrachtete Volumen je 1 cm lang). m hängt von x (und über ϱ auch von t) ab; wir können daher an Stelle von x, t auch m, t als unabhängige Veränderliche benützen. Auf die Zweckmäßigkeit dieser Substitution hat mich Herr Dr. H. Marx aufmerksam gemacht. Wenn wir das Weiterwandern der Materieschicht untersuchen wollen, so heißt das, daß wir m dabei festhalten, und daß sich x_0 und x im Laufe der Zeit ändern:

$$(16b) \quad \frac{dm}{dt} = 0;$$

andererseits ist bei festem t :

$$(16c) \quad m_x = \varrho.$$

Die Funktionen, die bei der Variablenänderung entstehen, kennzeichnen wir durch Überstreichen. Es ist:

$$(16d) \quad F(x, t) = \bar{F}(m(x, t), t);$$

insbesondere: $x = \bar{x}(m, t)$. Aus (16d) folgt:

$$(16e) \quad F_x = F_m \cdot m_x; \quad F_t = F_m \cdot m_t + F_t;$$

ferner gilt:

$$(16f) \quad \bar{F}_t \equiv \left(\frac{\partial \bar{F}}{\partial t} \right)_{m = \text{const}} \equiv \frac{dF}{dt};$$

denn dF/dt bedeutet seiner Definition nach die Änderung von F für eine bestimmte Materieschicht. In (16d) kann man links wieder $x = \bar{x}(m, t)$ einsetzen und erhält:

$$(16g) \quad F(\bar{x}(m, t), t) = \bar{F}(m, t),$$

und daraus:

$$(16h) \quad F_m = F_x \cdot \bar{x}_m; \quad F_t = F_x \cdot \bar{x}_t + F_t.$$

Aus den ersten Gl. von (16e, h) und aus (16c) folgt:

$$(16i) \quad m_x = \frac{1}{\bar{x}_m} = \varrho;$$

die zweite Gl. (16h) ist die bekannte Beziehung: $\frac{dF}{dt} = F_x u + F_t$,

denn es ist $\bar{x}_t \equiv \frac{dx}{dt} = u$. Setzt man $F = m$, so folgt wegen (16b):

$0 = m_x u + m_t$; damit ist auch m_t bekannt:

$$(16j) \quad m_t = -\varrho u.$$

Mit Hilfe von (16c, e, j) kann von den Unabhängigen x, t auf die Unabhängigen m, t umgerechnet werden.

Aus den Gl. (15) wird so:

$$(17) \quad \bar{u}_t + \bar{p}_m = 0; \quad \bar{\varrho}_t + \bar{\varrho}^2 \bar{u} = 0;$$

p sei als Funktion von ϱ gegeben, den speziellen Zusammenhang (2) brauchen wir nicht vorauszusetzen. Wir nehmen an, die Lösung von (17) sei in der Form gefunden:

$$(18a) \quad \bar{u} = \varphi_1(m, t); \quad \bar{v} = \varphi_2(m, t).$$

Die Umkehrung sei:

$$(18b) \quad m = f_1(\bar{v}, \bar{u}); \quad t = f_2(\bar{v}, \bar{u});$$

da aber $\bar{x}_t = \bar{u}$ ist, so gilt:

$$(18c) \quad \bar{x} = \int \varphi_1(m, t) dt = \Phi(m, t);$$

die Integration ist bei konstantem m auszuführen. Durch Einsetzen von (18b) in (18c) folgt als Lösung in den physikalisch gegebenen Veränderlichen:

$$(18d) \quad \bar{x} = \Phi(f_1(\bar{v}, \bar{u}), f_2(\bar{v}, \bar{u})); \quad t = f_2(\bar{v}, \bar{u}).$$

Statt (18c) kann man wegen (16i) auch schreiben:

$$(18e) \quad \bar{x} = \int \frac{1}{\varphi_2(m, t)} dm = \Phi(m, t);$$

die Integration ist diesmal bei konstantem t auszuführen.

Zusatz bei der Korrektur am 25. April 1941:

Liegt die Lösung von (17) unmittelbar in Form der „Umkehrung“ (18b) vor, so ist die Auflösung nach x einfacher als in (18c, d). Wenn nämlich m und t als Funktionen von u, q bekannt sind, so gilt:

$$(a) \quad m = m(\bar{u}, \bar{v}); \quad t = t(\bar{u}, \bar{v});$$

es ist aber allgemein:

$$(b) \quad \bar{u}_m = \frac{t_o}{A}; \quad \bar{u}_t = -\frac{m_o}{A}; \quad \bar{v}_m = -\frac{t_u}{A}; \quad \bar{v}_t = \frac{m_u}{A}; \quad A = \begin{vmatrix} m_u & t_u \\ m_o & t_o \end{vmatrix}.$$

Faßt man andererseits x, t als Funktionen von u, q auf, so folgt:

$$(c) \quad u_x = \frac{t_o}{A_1}; \quad u_t = -\frac{x_o}{A_1}; \quad q_x = -\frac{t_u}{A_1}; \quad q_t = \frac{x_u}{A_1}; \quad A_1 = \begin{vmatrix} x_u & t_u \\ x_o & t_o \end{vmatrix}.$$

Durch Vergleich ergibt sich wegen (16e):

$$(d) \quad A = q A_1;$$

und aus (16h):

$$(e) \quad x_u = A_1 q_t = A_1 (\bar{v}_t - q_x u) = \frac{A_1 m_u}{A} + u t_u = \frac{m_u}{q} + u t_u;$$

ebenso kommt:

$$(f) \quad x_o = \frac{m_o}{q} + u t_o;$$

daher:

$$(g) \quad x = \frac{m}{q} + u t - \int t du,$$

wobei das Integral bei festem q auszuführen ist. — Daß sich aus (e) und (f) das gleiche x_{uq} ergibt, ist eine Folge der Gleichung:

$$(h) \quad \frac{m_u}{q^2} = t_q = 0,$$

die gleichbedeutend ist mit $\frac{\bar{q}_t}{q^2} + \bar{u}_m = 0$, also mit der zweiten Gl. (17). Daher ist (g) wirklich das Integral von (e) und (f). — Die rechte Seite von (g) ist nach den Voraussetzungen (a) als Funktion von u, q bekannt und offenbar ohne weitere „Umkehrung“ berechenbar. Man hat damit x und t in Abhängigkeit von u, q .

Auch beim Vorliegen der Lösung in der Form (18a) kommt man übrigens ohne Umkehrung aus, wenn man (18a), (18c) als Darstellung von $\bar{u}, \bar{q}, \bar{x}$ durch den Parameter m und die Koordinate t auffaßt.

Zur Erläuterung der Transformation auf m, t : die Gl. (16b) ist gleichbedeutend mit der zweiten Gl. (15), denn beide drücken die Massenerhaltung aus. Mathematisch folgt die Gleichwertigkeit aus:

$$(i) \quad \bar{m}_t = \frac{d}{dt} \int_{x_0}^x q(\alpha, t) d\alpha = q u - q_0 u_0 + \int_{x_0}^x q_t d\alpha = 0;$$

das ist nichts anderes als das Integral von $(q u)_x + q_t = 0$, also von der zweiten Gl. (15).

§ 4. Eine nicht-lineare partielle Differentialgleichung zweiter Ordnung und ihre Integration durch „Aufspaltung“

Zweck der folgenden Betrachtungen ist, zu zeigen, daß die Gl. (17) eng mit einer nicht-linearen Differentialgleichung zweiter Ordnung zusammenhängen, deren Behandlung bei dem Zusammenhang (2) soweit möglich ist, als die physikalische Fragestellung geht. Wir setzen

$$(19) \quad v = \frac{1}{q}$$

und erhalten aus (17):

$$(20) \quad \bar{u}_t + \bar{p}_m = 0; \quad \bar{v}_t - \bar{u}_m = 0.$$

Daher setzen wir¹⁾:

$$\bar{u} = \bar{S}_m; \quad \bar{p} - p_0 = -\bar{S}_t; \quad \bar{v} = \bar{U}_m; \quad \bar{u} = \bar{U}_t.$$

Wegen $\bar{S}_m = \bar{U}_t$ folgt weiter: $\bar{S} = \bar{W}_t$; $\bar{U} = \bar{W}_m$. Ist nun:

$$(21) \quad \bar{p} - p_0 = f(\bar{q}),$$

so folgt:

$$(22) \quad \bar{W}_{tt} + f\left(\frac{1}{\bar{W}_{mm}}\right) = 0$$

1) Ein solches Eliminationsverfahren hat E. R. Neumann zuerst auf die hydrodynamischen Gleichungen angewendet (Crelles Journ. 132. S. 189).

als die gesuchte Differentialgleichung. Die physikalischen Größen v, u sind aus \bar{W} durch Differentiation zu finden:

$$(23) \quad \bar{v} = \frac{1}{\varrho} = \bar{W}_{mm}; \quad \bar{u} = \bar{W}_m t.$$

Es kommt also auf die Integration von (22) an; ist eine Lösung bekannt, so kann nach dem Verfahren der Gl. (23) und (18) das physikalische Verhalten in grundsätzlich einfacher Weise aus der Kenntnis von \bar{W} abgeleitet werden. Die Integration (18c) ist nicht einmal nötig, denn aus (23) folgt: $\bar{x} = \bar{W}_m$. Für den Zusammenhang (2) ergibt sich aus (22):

$$(24) \quad \bar{W}_{tt} + \frac{a^2}{n (\bar{W}_{mm})^n} = 0.$$

Wir wollen die Frage jetzt so stellen: Gegeben ist nur die Gl. (24); wie kann man sie integrieren? Ein Weg dazu ist in den Arbeiten I und II vorgezeichnet; die jetzigen Ausführungen geben nichts grundsätzlich Neues dazu. Ich bringe sie, weil man der Gl. (24) wohl nicht ansehen kann, auf welch sonderbare Weise sie integriert werden kann. Im Grunde ist das Folgende nichts anderes als ein Rückwärtsgehen des Weges von (24) zur Darboux'schen Differentialgleichung. Man differenziere (24) nach m ; so wird:

$$(25) \quad \bar{x}_{tt} - \frac{a^2 \bar{x}_{mm}}{\bar{x}_m^{n+1}} = 0.$$

Man führe $\bar{x}_t = \bar{u}$ und $\frac{2a}{(n-1) \bar{x}_m^{\frac{n-1}{2}}} = \bar{z}$ (es ist bis auf einen kon-

stanten Faktor das ξ der früheren Arbeiten) als neue Funktionen ein und bilde die Differentialquotienten von \bar{u} und \bar{z} nach m und t :

$$\bar{u}_t = \bar{x}_{tt}; \quad \bar{z}_m = -\frac{a \bar{x}_{mm}}{\bar{x}_m^{\frac{n+1}{2}}}; \quad \bar{u}_m = \bar{x}_{mt}; \quad \bar{z}_t = -\frac{a \bar{x}_{mt}}{\bar{x}_m^{\frac{n+1}{2}}}.$$

Daraus folgen unter Beachtung von (25) die Beziehungen:

$$(26) \quad \bar{u}_t + A \bar{z}_m \bar{z}^{\frac{n+1}{n-1}} = 0; \quad \bar{z}_t + A \bar{u}_m \bar{z}^{\frac{n+1}{n-1}} = 0; \quad A \equiv a \left(\frac{n-1}{2a} \right)^{\frac{n+1}{n-1}}.$$

Das sind natürlich wieder die hydrodynamischen Ausgangsgleichungen, nur ist statt ϱ die zweckmäßigere Veränderliche z eingeführt. Grundsätzlich kann man jede durch Elimination entstandene Gleichung wie [(24)] natürlich wieder auf Systeme einfacherer Gleichungen

zurückführen. Aber es scheint mir lehrreich, den Weg von (24) aus einmal in der umgekehrten Richtung zu gehen.

Die folgenden Schritte entsprechen denen in der Arbeit I; man betrachtet m und t als Funktionen von u und z und bekommt:

$$(27) \quad m_z + A z^{\frac{n+1}{n-1}} t_u = 0; \quad m_u + A z^{\frac{n+1}{n-1}} t_z = 0.$$

Jetzt setze man: $m = V_u$; $-A z^{\frac{n+1}{n-1}} t = V_z$ und erhält die Darboux'sche Differentialgleichung:

$$(28) \quad V_{zz} - \frac{n+1}{n-1} \frac{V_z}{z} = V_{uu}.$$

Damit ist die nicht-lineare Gl. (24) oder (25) auf die lineare Gl. (28) zurückgeführt. Über die Integration von (28) ist in I und II ge-

sprochen; man bekommt schließlich m und $-A z^{\frac{n+1}{n-1}} t$ als Funktionen von z und u . Das bedeutet: (25) ist so integriert worden, daß m und t als Funktionen von \bar{x}_m und \bar{x}_t bekannt sind. Beim Vergleich mit der Integration der Darbouxgleichung in II ist ein Unterschied in der Bezeichnung zu beachten: der konstante Faktor vor V_z/z in (28) ist etwas anders aus n zusammengesetzt als in der Gl. (5), II.

Ein sehr einfaches Beispiel zur Zerlegung einer Differentialgleichung in Gleichungen niedrigerer Ordnung ist die Aufspaltung der gewöhnlichen Wellengleichung (6a). Wir bekommen dabei auch eine Ableitung der d'Alembertschen Form der Lösung, die nicht umständlicher ist als die bekannte Ableitung, die von der Erfüllung der Potentialgleichung durch analytische Funktionen komplexen Arguments ausgeht. Zur Aufspaltung setze man $U_x = R$, $U_t = S$ und erhält die zwei Gleichungen:

$$(29) \quad R_x = S_t; \quad S_x = R_t.$$

Durch Addition und Subtraktion folgt daraus:

$$(30) \quad (R + \varepsilon S)_x = \varepsilon (R + \varepsilon S)_t; \quad \varepsilon^2 = 1.$$

Diese Gleichung kann sofort integriert werden und gibt wegen der Bedeutung von R und S :

$$(31) \quad U_x + U_t = f_1(x+t); \quad U_x - U_t = f_2(x-t);$$

jede der Gl. (31) stellt ein erstes Integral von (6a) vor, ein auf den ersten Blick überraschendes Ergebnis; [aus der d'Alembertschen Lösung (6c) kann es natürlich leicht gewonnen werden]. Durch Addition und Subtraktion findet man U_x und U_t einzeln und durch Integration die Lösung (6c).

In diesem Zusammenhang kam mir die Frage in die Quere, wieviel willkürliche Funktionen ein Integral von partiellen Differentialgleichungen haben muß, damit es ein allgemeines Integral vorstellt. Die Frage läßt sich leicht an Hand der Taylorsche Reihe beantworten. Man hat zu untersuchen, wieviel Glieder der Reihe beliebig vorgegeben werden können und welche durch die Differentialgleichungen und ihre Ableitungen bestimmt sind. Ein Beispiel wird das klarmachen; wir nehmen wieder die Wellengleichung (6a), grundsätzlich ist die Überlegung auf beliebige Differentialgleichungen anwendbar.

Durch (6a) sind bestimmt: U_{tt} und alle seine Differentialquotienten nach x und t ; alle übrigen Glieder der Taylorreihe sind willkürlich wählbar. Entwickeln wir etwa in der Nähe der Stelle $x=0$, $t=0$, so sind demnach willkürlich: $U(0,0)$, $U_x(0,0)$, $U_{xx}(0,0)$, $U_{xxx}(0,0)$ und alle höheren Differentialquotienten von U nach x an der Stelle $x=0$, $t=0$; daher ist die Funktion $U(x,0)$ willkürlich; außerdem sind beliebig wählbar: $U_t(0,0)$, $U_{tx}(0,0)$, $U_{txx}(0,0)$ und alle höheren Differentialquotienten von U_t nach x an der Stelle $x=0$, $t=0$; daher ist die Funktion $U_t(x,0)$ willkürlich. Damit sind alle Glieder der Reihe erschöpft. Die allgemeine Lösung von (6a) muß daher zwei willkürliche Funktionen enthalten.

Ich erwähne noch, daß man für Zylinder- und Kugelwellen ein ähnliches Eliminationsverfahren verwenden kann wie das zwischen Gl. (20) und (22) angewandte; es ergibt sich so eine Differentialgleichung, die komplizierter ist als (22).

§ 5. Über das Problem der Ausbreitung ebener Wellen in idealen Gasen, wenn der Zusammenhang (2) nicht vorausgesetzt wird

Wir schreiben die Beziehungen sogleich für den Fall hin, daß das Gas Reibung und Wärmeleitung zeigt. Volumkräfte sollen nicht wirken; die innere Energie pro Gramm bezeichnen wir mit U , die Temperatur mit T , die Reibungskonstante mit μ , die Wärmeleitfähigkeit mit λ . Die Kontinuitätsgleichung (Erhaltung der Masse) lautet:

$$(32a) \quad \frac{d\rho}{dt} + \rho u_x = 0;$$

die Bewegungsgleichung (Impulssatz):

$$(32b) \quad \rho \frac{du}{dt} + p_x = \mu u_{xx};$$

die Energiegleichung:

$$(32c) \quad \rho \frac{d}{dt} \left(U + \frac{u^2}{2} \right) + (p u)_x = \mu (u u_x)_x + \lambda T_{xx};$$

μ und λ sind dabei als konstant vorausgesetzt. Als Zustandsgleichung haben wir:

$$(32d) \quad p = \rho C T;$$

und als Ausdruck für die innere Energie:

$$(32e) \quad U = \frac{C}{\alpha - 1} T + \text{const};$$

α ist das Verhältnis der spezifischen Wärmen c_p/c_v . Auch hier ist es zweckmäßig, m, t statt x, t als unabhängige Veränderliche zu verwenden. Wie in den vorigen Paragraphen bedeuten die Querstriche, daß die Größen auf die Variablen m, t umgerechnet sind. Statt ρ nehmen wir das spezifische Volumen $v = \frac{1}{\rho}$ als Variable und erhalten an Stelle von (32a—c):

$$(33a) \quad \bar{v}_t - \bar{u}_m = 0;$$

$$(33b) \quad (\bar{u} - \mu (\lg \bar{v})_m)_t + \left(\frac{C \bar{T}}{\bar{v}} \right)_m = 0;$$

$$(33c) \quad \left(C \frac{\bar{T}}{\alpha - 1} + \frac{\bar{u}^2}{2} \right)_t + \left(C \frac{\bar{T} \bar{u}}{\bar{v}} - \mu \bar{u} (\lg \bar{v})_t - \lambda \frac{\bar{T}_m}{\bar{v}} \right)_m = 0.$$

Ein Weg zur Untersuchung der Gleichungen ist wieder das Eliminationsverfahren; wir wollen es hier nicht im einzelnen durchführen, nur erwähnen, daß es auf eine nicht-lineare Differentialgleichung fünfter Ordnung führt¹⁾ und daß die Transformationsmethode von § 2 auch hier geeignet erscheint, spezielle Lösungen zu verschaffen. Man kann die Transformationsmethode aber auch direkt auf die Gl. (33) anwenden.

Im folgenden beschränken wir uns auf den Fall $\lambda = 0$, $\mu = 0$; dann haben wir es wieder mit ebenen Wellen in Gasen ohne Reibung und Wärmeleitung zu tun; der Unterschied gegen die frühere Behandlung in den Arbeiten I—III und die Überlegungen in den vorigen Paragraphen dieser Arbeit ist der, daß wir einen Zusammenhang $p = f(\rho)$ nicht voraussetzen.

Durch Einsetzen von (33a, b) in (33c) folgt:

$$\frac{\bar{T}_t}{\bar{T}} + (\alpha - 1) \frac{\bar{v}_t}{\bar{v}} = 0,$$

was sich integrieren läßt und gibt:

$$(34) \quad T \bar{v}^{\alpha-1} = f(m);$$

f ist eine beliebige Funktion von m . Das bedeutet den allgemeinen adiabatischen Zusammenhang:

$$(34a) \quad \bar{p} = C f(m) \bar{v}^\alpha,$$

1) In α und t geschrieben steht sie in der Dissertation von W. Kirchhoff, Marburg 1931.

der sich von der sonst untersuchten Form (2) vor allem dadurch unterscheidet, daß an Stelle der Konstanten (in unserer früheren Schreibweise a^2/κ) eine willkürliche Funktion von m steht. Physikalisch bedeutet dies, daß die „Konstante“ p_0/ρ_0^κ des Adiabatengesetzes von m abhängt, also für die verschiedenen Gasschichten verschiedene Werte haben kann.

Das Eliminationsverfahren läuft nach dem Schema von Gl. (20) bis (22) und liefert:

$$(35a) \quad \bar{u} = \bar{W}_{m,t}; \quad \bar{v} = \bar{W}_{m,m}; \quad \bar{p} = -\bar{W}_{t,t};$$

und als Differentialgleichung für \bar{W} :

$$(35b) \quad \bar{W}_{mm} \cdot \bar{W}_{tt} \cdot F(m) = 1;$$

F ist wieder eine willkürliche Funktion von m , die in einfacher Weise mit $f(m)$ zusammenhängt. Ein Integral von (35b), das eine willkürliche Funktion enthält, bekommt man durch die Untersuchung der möglichen Ähnlichkeitstransformationen. (35b) erlaubt die Transformation:

$$\bar{W}' = \alpha \bar{W}; \quad t' = \alpha^{\frac{\kappa+1}{2}} t; \quad m' = m.$$

Verlangen wir gemäß unserer in § 2 entwickelten Methode, daß speziell:

$$\bar{W}' = \bar{W}(m', t') = \bar{W}\left(m, \alpha^{\frac{\kappa+1}{2}} t\right) = \alpha \bar{W}(m, t)$$

sei, so folgt durch Differentiation nach α :

$$\bar{W}'_t \cdot \frac{(\kappa+1)}{2} \alpha^{\frac{\kappa-1}{2}} \cdot t = \bar{W}(m, t) = \frac{\bar{W}'}{\alpha};$$

also:

$$\frac{(\kappa+1)}{2} \bar{W}'_t \cdot t' = \bar{W}';$$

daher, wenn wir die Striche als jetzt unnötig weglassen:

$$(36) \quad \bar{W} = g(m) t^{\frac{2}{\kappa+1}}.$$

Das ist in der Tat ein Integral von (35b), wenn:

$$\frac{2(1-\kappa)}{(\kappa+1)^2} g g_{mm} \cdot F(m) = 1.$$

Da F willkürlich ist, ist auch g willkürlich und braucht nicht aus F berechnet zu werden. Man bekommt vielmehr mit Hilfe von (35a) und (36) unmittelbar Lösungen von (33) bei beliebigem $g(m)$. Beachtet man noch, daß (33) außerdem die Transformationen $t \rightarrow t + t_0$, $m \rightarrow m + m_0$ und $u \rightarrow u + A$ erlaubt — das letztere erkennt man durch Einsetzen von (33b) in (33c) — bei beliebigem konstanten t_0 , m_0 , A , so wird unsere Lösung:

$$(37) \quad \begin{cases} \bar{W} = g(m + m_0)(t + t_0)^{\frac{2}{\kappa+1}}; & \bar{n} = \frac{2}{\kappa+1} g_m(t + t_0)^{-\frac{\kappa-1}{\kappa+1}} + A; \\ \bar{v} = g_{m\,m}(t + t_0)^{\frac{2}{\kappa+1}}; & C\bar{T} = \frac{2(\kappa-1)}{(\kappa+1)^2} g g_{m\,m}(t + t_0)^{-\frac{2(\kappa-1)}{\kappa+1}}; \\ \bar{p} = \frac{2(\kappa-1)}{(\kappa+1)^2} g(t + t_0)^{-\frac{2\kappa}{\kappa+1}}. \end{cases}$$

Bei der Umrechnung auf die Veränderlichen x, t kommt zunächst durch Integration von \bar{u} nach t :

$$\bar{x} = g_m(t + t_0)^{\frac{2}{\kappa+1}} + A t + B;$$

B eine beliebige Konstante. Weiter findet man, wenn h eine willkürliche Funktion des Arguments

$$(38a) \quad y = (x - B - A t)(t + t_0)^{-\frac{2}{\kappa+1}}$$

bedeutet, daß:

$$(38b) \quad \begin{cases} u = \frac{2}{\kappa+1} \frac{x - B - A t}{t + t_0} + A; & v = \frac{dy}{dh}(t + t_0)^{\frac{2}{\kappa+1}}; \\ p = \frac{2(\kappa-1)}{(\kappa+1)^2} (t + t_0)^{-\frac{2\kappa}{\kappa+1}} \cdot \int y dh; & CT = p v. \end{cases}$$

Die Wellen (38) verzerren ihre Form beim Weiterwandern. Z.B. ist die Wanderungsgeschwindigkeit eines fest vorgegebenen u -Wertes bestimmt durch:

$$\frac{dx}{dt} = u \frac{(\kappa+1)}{2} - A \frac{(\kappa-1)}{2},$$

also von u abhängig. Daher laufen die verschiedenen u -Werte verschieden schnell, die u -Welle verändert ihre Form. Keine Verzerrung würde es nur für $\kappa = -1$ geben, ein solcher κ -Wert kommt aber bei Gasen nicht vor. Die Berechnung der Wanderungsgeschwindigkeit der v -, p - und T -Wellen gibt verwickeltere Ausdrücke; auch diese Wellen verzerren sich. Dies Ergebnis war zu erwarten, denn schon im Spezialfall $F(m) = \text{const.}$, der in I und II behandelt ist, hatten wir Wellenverzerrung (und damit die Möglichkeit von Stoßwellen) erhalten.

Ich freue mich, daß diese Arbeit in das Heft Aufnahme finden wird, das dem 60. Geburtstag von Prof. Madelung gewidmet ist und bitte ihn, sie als nachbarlichen Glückwunsch anzusehen.

Gießen, Institut f. theoret. Physik der Universität, 9. April 1941.

(Eingegangen 11. April 1941.)

Die Eigenschwingungen eines Flüssigkeitstropfens und ihre Anwendung auf die Kernphysik

Von S. Flüge

Die Eigenschwingungen eines Flüssigkeitstropfens werden für den allgemeinsten Fall einer nicht-axialsymmetrischen Oberflächenschwingung berechnet. Die Lebensdauer eines solchen Zustandes gegen Abstrahlung von Energie wird nach der klassischen Elektrodynamik ermittelt und eine neue mögliche Auffassung der Kernisomerie darauf gegründet.

1. Einleitung

Seit einigen Jahren hat sich in zunehmendem Maße gezeigt, daß für viele Fragen der Kernphysik die Quantenmechanik eine relativ untergeordnete Rolle spielt und die klassische Mechanik weitgehend zu ihrer Behandlung ausreicht. Der Grund für dieses unterschiedliche Verhalten zur Physik der Elektronenhülle liegt im wesentlichen darin, daß infolge der viel größeren Kernmasse der bei den Eigenschwingungen eines Atomkerns bewegten Materieteilchen die Nullpunktsenergie ziemlich klein ist im Verhältnis zur Schwingungsenergie der tiefsten Anregungsstufe. Es ist daher sicher qualitativ, und mit einigem Recht auch quantitativ statthaft, den Atomkern als ein Flüssigkeitströpfchen zu behandeln, dessen Energieinhalt sich zusammensetzt aus Volumenergie und Oberflächenenergie, wozu bei den schwersten Atomkernen noch in merkbarem Maße die elektrostatische Abstoßungsenergie der Protonen tritt. Die absolute Größe jedes Energieanteils kann dabei durch eine Materialkonstante beschrieben werden, die für die Kernmaterie charakteristisch ist, z. B. die Größe der Oberflächenenergie durch die Oberflächenspannung γ . Die Aufgabe der Kernphysik zerfällt durch die Einführung solcher Materialkonstanten, genau wie die Untersuchung makroskopischer Flüssigkeiten in zwei Teile: einen den Hilfsmitteln der klassischen Mechanik der Kontinua zugänglichen, der die Zahlenwerte der Materialkonstanten als Gegebenheiten a priori voraussetzt, und einen zweiten, tiefer dringenden Teil, der eben diese Konstantenwerte zu erklären strebt und dabei mit dem scharfen Werkzeug der Quantenmechanik an Fragen der Struktur herangeht. Wir wollen uns hier auf die erste Fragestellung beschränken, bewegen uns also völlig im Kreise der klassischen Mechanik und Elektrodynamik. Es

gehört meiner Ansicht nach zu den schönsten Ergebnissen der kernphysikalischen Entwicklung der letzten Jahre, daß sich immer klarer die Möglichkeit herausgeschält hat, solche rein klassische Betrachtungen für viele Fragen anzustellen. In dieser Hinsicht wäre wohl vor allem auf den großen Erfolg nachdrücklich hinzuweisen, den Bohr und Wheeler gehabt haben bei der Behandlung des Spaltungsprozesses der schwersten Atomkerne nach dieser Methode¹⁾.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist ein doppeltes: Einmal soll ein möglichst geschlossenes Bild der Methode gegeben werden, um künftige Arbeit auf diesem Gebiet zu erleichtern. Dazu ist es notwendig, manche Dinge, die sich in der älteren hydrodynamischen Literatur versteckt finden, in einer für unseren Problemkreis passenden Form darzustellen, auf die Gefahr hin, hier und da bekannte Dinge zu wiederholen. Zum andern soll eine neue Anwendung dieser Betrachtungsweise, unter Hinzuziehung von Methoden der klassischen Elektrodynamik, auf den Problemkreis der Kernisomerie gezogen werden.

2. Das Modell

Wir stellen uns den Atomkern im folgenden als Tröpfchen einer reibungsfreien, inkompressiblen Flüssigkeit vor. Wie weit die Voraussetzung der Reibungslosigkeit erfüllt ist, läßt sich nicht leicht übersehen. Die Inkompressibilität ist nahezu erfüllt, wie schon ältere Betrachtungen von Bethe²⁾ zeigen, solange man nicht zu allzu hohen Anregungsenergien übergeht. Wir beschränken uns ferner auf diejenigen Schwingungszustände des Tröpfchens, die keinen Drehimpuls haben. Wir treffen damit eine Auswahl unter den möglichen Zuständen, über die weiter unten noch zu sprechen sein wird. Endlich wollen wir noch die Coulombsche Abstoßung der Protonen vernachlässigen. Das bedeutet, daß unser Modell nicht ohne weiteres auf Vorgänge bei den schwersten Atomkernen anwendbar ist; gerade hier haben aber Bohr und Wheeler bereits gezeigt, in welcher Weise man vorzugehen hat, um der Coulombenergie Rechnung zu tragen.

Die mathematische Formulierung unserer Voraussetzungen führt zu folgenden Aussagen: Die Schwingungen des Tröpfchens mögen beschrieben werden durch den Geschwindigkeitsvektor \mathbf{v} jedes Volumenelements $d\tau$. Dann ist $\text{rot } \mathbf{v} = 0$, d. h. es existiert ein Geschwindigkeitspotential:

$$(1) \quad \mathbf{v} = \text{grad } \Phi.$$

1) N. Bohr u. J. A. Wheeler, Phys. Rev. 56. S. 426. 1939.

2) H. A. Bethe, Rev. Mod. Physics 9. S. 86 ff. 1937.

Wegen der Inkompressibilität ist außerdem $\operatorname{div} v = 0$; also befolgt Φ die Differentialgleichung

$$(2) \quad \Delta \Phi = 0.$$

Bezeichnen wir mit r, ϑ, φ die Kugelkoordinaten eines Punktes im Innern der Flüssigkeit, so lautet die allgemeinste bei $r = 0$ reguläre Lösung dieser Gleichung

$$(3) \quad \Phi = \sum \beta_{l,m} r^l P_l^m(\cos \vartheta) e^{im\varphi}.$$

Ist (R, ϑ, φ) ein Punkt an der Oberfläche des Tropfens, so muß sich R ebenfalls in Form einer Entwicklung nach Kugelfunktionen darstellen lassen:

$$(4) \quad R = R_0 + \sum \alpha_{l,m} P_l^m(\cos \vartheta) e^{im\varphi}.$$

Zwischen den Koeffizienten $\alpha_{l,m}$ und $\beta_{l,m}$ der beiden Entwicklungen besteht ein einfacher Zusammenhang. Es muß nämlich die Radialgeschwindigkeit $\partial R / \partial t$ eines Oberflächenteilchens gleich sein der Ableitung $(\partial \Phi / \partial r)_{r=R}$; mithin

$$(5) \quad \frac{d\alpha_{l,m}}{dt} = l\beta_{l,m} R_0^{l-1}.$$

In dieser Formel ist bereits R durch R_0 ersetzt, d. h. die Voraussetzung eingeführt, daß die Schwingungsamplituden $\alpha_{l,m} \ll R_0$ sind. Das bedeutet die Harmonizität der Eigenschwingungen.

3. Berechnung der Eigenfrequenzen des Tropfens

Um die Eigenschwingungen näher zu untersuchen, stehen wie bei allen mechanischen Problemen zwei Wege offen: Entweder beginnt man mit der Betrachtung des Kräftespiels, oder man geht unmittelbar vom Energiesatz aus. Während der erste Weg um seiner Anschaulichkeit willen von der klassischen Hydrodynamik bevorzugt wird, entspricht der andere mehr den Denkgewohnheiten des Atomphysikers und soll deshalb hier eingeschlagen werden¹⁾.

Ist ρ die Massendichte der Kernmaterie, so ist die kinetische Energie der Schwingung

$$(6) \quad E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} \rho \int |\operatorname{grad} \Phi|^2 d\tau,$$

wobei die Integration über das ganze Volumen des Tröpfchens zu erstrecken ist. Die potentielle Energie bei einer Vergrößerung der

1) Der Kräfteansatz ist durchgeführt im Handbuchartikel von Gyemant, Handb. d. Physik VII, S. 366 f. Unsere Rechnung geht inhaltlich darüber hinaus, da dort nur das unvollständige Problem rotationssymmetrischer Schwingungen ($m = 0$) behandelt ist.

Oberfläche um den Betrag ΔF wird $\gamma \cdot \Delta F$. Ist $\zeta = R - R_0$ die radiale Verschiebung eines Oberflächenpunktes und $d\Omega = \sin \vartheta d\vartheta d\varphi$ ein Raumwinkelement, so nimmt die potentielle Energie die Gestalt an:

$$(7) \quad E_{\text{pot}} = \frac{1}{2} \gamma \int d\Omega \left[\frac{1}{\sin^2 \vartheta} \left(\frac{\partial \zeta}{\partial \varphi} \right)^2 + \left(\frac{\partial \zeta}{\partial \vartheta} \right)^2 - 2\zeta^2 \right].$$

Setzen wir in Gl. (6) das Geschwindigkeitspotential Φ aus Gl. (3) ein, so erhalten wir die Ausdrücke:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Phi}{\partial x} + i \frac{\partial \Phi}{\partial y} &= e^{i\varphi} \left(\sin \vartheta \frac{\partial \Phi}{\partial r} + \frac{\cos \vartheta}{r} \frac{\partial \Phi}{\partial \vartheta} + \frac{i}{r \sin \vartheta} \frac{\partial \Phi}{\partial \varphi} \right) \\ &= \sum \beta_{l,m} r^{l-1} e^{i(m+1)\varphi} \left(l \sin \vartheta P_l^m + \cos \vartheta \frac{dP_l^m}{d\vartheta} - \frac{m}{\sin \vartheta} P_l^m \right), \end{aligned} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Phi}{\partial x} - i \frac{\partial \Phi}{\partial y} &= e^{-i\varphi} \left(\sin \vartheta \frac{\partial \Phi}{\partial r} + \frac{\cos \vartheta}{r} \frac{\partial \Phi}{\partial \vartheta} - \frac{i}{r \sin \vartheta} \frac{\partial \Phi}{\partial \varphi} \right) \\ &= \sum \beta_{l,m} r^{l-1} e^{i(m-1)\varphi} \left(l \sin \vartheta P_l^m + \cos \vartheta \frac{dP_l^m}{d\vartheta} + \frac{m}{\sin \vartheta} P_l^m \right), \quad (12) \\ \frac{\partial \Phi}{\partial z} &= \left(\cos \vartheta \frac{\partial \Phi}{\partial r} - \frac{\sin \vartheta}{r} \frac{\partial \Phi}{\partial \vartheta} \right) \\ &= \sum \beta_{l,m} r^{l-1} e^{im\varphi} \left(l \cos \vartheta P_l^m - \sin \vartheta \frac{dP_l^m}{d\vartheta} \right). \end{aligned} \quad (13)$$

Bildet man aus diesen Ausdrücken und den komplex konjugierten

$$\begin{aligned} |\text{grad } \Phi|^2 &= \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \Phi}{\partial x} + i \frac{\partial \Phi}{\partial y} \right) \left(\frac{\partial \Phi^*}{\partial x} - i \frac{\partial \Phi^*}{\partial y} \right) \\ &\quad + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \Phi}{\partial x} - i \frac{\partial \Phi}{\partial y} \right) \left(\frac{\partial \Phi^*}{\partial x} + i \frac{\partial \Phi^*}{\partial y} \right) + \frac{\partial \Phi}{\partial z} \frac{\partial \Phi^*}{\partial z}, \end{aligned} \quad (14)$$

so sieht man unmittelbar ein, daß in den Vierfachsummen über l, l', m, m' nur die Glieder mit $m = m'$ zur kinetischen Energie beitragen. Nach Ausmultiplizieren erhält man den Ausdruck:

$$(8) \quad \left\{ \begin{aligned} E_{\text{kin}} &= \frac{1}{2} \varrho \sum \beta_{l,m} \beta_{l',m}^* \int_0^{R_0} dr r^{l+l'} \int d\Omega \\ &\quad \cdot \left(l l' P_l^m P_{l'}^m + \frac{dP_l^m}{d\vartheta} \cdot \frac{dP_{l'}^m}{d\vartheta} + \frac{m^2}{\sin^2 \vartheta} P_l^m P_{l'}^m \right). \end{aligned} \right.$$

In ganz ähnlicher Weise, nur einfacher, ergibt sich aus Gl. (4) und Gl. (7)

$$(9) \quad \left\{ \begin{aligned} E_{\text{pot}} &= \frac{1}{2} \gamma \sum \alpha_{l,m} \alpha_{l',m}^* \int d\Omega \\ &\quad \cdot \left(\frac{dP_l^m}{d\vartheta} \cdot \frac{dP_{l'}^m}{d\vartheta} + \frac{m^2}{\sin^2 \vartheta} P_l^m P_{l'}^m - 2 P_l^m P_{l'}^m \right). \end{aligned} \right.$$

Um die in den Gl. (8) und (9) auftretenden Integrationen über die Winkel auszuführen, bedienen wir uns der Hilfsformeln¹⁾:

$$(10) \quad \begin{cases} \frac{dP_l^m}{d\vartheta} = -l P_l^{m+1} + m \cot \vartheta P_l^m \\ \frac{dP_l^m}{d\vartheta} = (l+m)(l-m+1) P_l^{m-1} - m \cot \vartheta P_l^m, \end{cases}$$

um die Ableitungen umzuformen. Die dabei übrigbleibenden Glieder mit $\cot \vartheta$ formen wir dann um mit Hilfe der aus Gl. (10) folgenden Beziehung

$$(11) \quad m \cot \vartheta P_l^m = \frac{1}{2} (l+m)(l-m+1) P_l^{m-1} + \frac{1}{2} P_l^{m+1}.$$

Es läßt sich dann unmittelbar die Orthogonalitäts- und Normierungsrelation anwenden

$$(12) \quad \int d\Omega P_l^m(\vartheta) P_{l'}^m(\vartheta) = \frac{4\pi}{2l+1} \cdot \frac{(l+m)!}{(l-m)!} \delta_{ll'},$$

mit der sich nach längerer, aber einfacher Rechnung die Ausdrücke ergeben:

$$(13) \quad E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} \rho \sum_l \sum_m |\beta_{lm}|^2 \cdot \frac{4\pi}{2l+1} \cdot \frac{(l+m)!}{(l-m)!} l(2l+1) \cdot \frac{R_0^{2l+1}}{2l+1},$$

$$(14) \quad E_{\text{pot}} = \frac{1}{2} \gamma \sum_l \sum_m |\alpha_{lm}|^2 \cdot \frac{4\pi}{2l+1} \cdot \frac{(l+m)!}{(l-m)!} (l-1)(l+2).$$

Unter Heranziehung der Gl. (5) zwischen den Koeffizienten α_{lm} und β_{lm} entsteht so der Ausdruck für die Energie:

$$(15) \quad E = \sum_l \sum_m \frac{2\pi}{2l+1} \frac{(l+m)!}{(l-m)!} \gamma (l-1)(l+2) \left\{ |\alpha_{lm}|^2 + \frac{1}{\omega_l^2} |\dot{\alpha}_{lm}|^2 \right\}$$

mit der Abkürzung

$$(16) \quad \omega_l^2 = \frac{\gamma}{\rho R_0^3} l(l-1)(l+2).$$

Aus dem Energieausdruck (15) folgt in bekannter Weise zunächst die Unabhängigkeit der einzelnen, durch Wertepaare l, m charakterisierten Eigenschwingungen, sowie ihr sinusoidaler Charakter in der Zeit mit der von m unabhängigen Frequenz ω_l . Wir dürfen also setzen

$$(17) \quad \alpha_{l,m} = a_{l,m} \cos \omega_l t;$$

1) Für Hilfsformeln über Kugelfunktionen wurden benutzt: E. Madelung, Die math. Hilfsmittel des Physikers, 3. Aufl.; Jahnke-Emde, Funktionentafeln, 2. Aufl. sowie H. Bethe, Hdb. d. Physik 2. Aufl. Bd. XXIV. 1. S. 551ff.

die Energie der Schwingung wird dann

$$(18) \quad E_{l,m} = \frac{2\pi}{2l+1} \cdot \frac{(l+m)!}{(l-m)!} \gamma(l-1)(l+2) \alpha_{l,m}^2.$$

4. Einige Anwendungen auf den Atomkern

Wir wollen die Ergebnisse des vorigen Abschnitts dazu benutzen, einige Betrachtungen über die angeregten Zustände der Atomkerne anzustellen. Aus dem Tröpfchenmodell folgt zunächst qualitativ die Möglichkeit, die Terme eines Kerns nach steigender Energie in drei Gruppen einzuteilen, ähnlich wie man bei den Eigenschwingungen eines Moleküls Rotations-, Schwingungs- und Elektronenterme unterscheidet. Diese drei Gruppen sind:

a) Rotationsterme

Es genügt infolge des großen Trägheitsmoments I bereits eine geringe Energiezufuhr, um den Kern in Rotation zu versetzen. Wegen der großen Langsamkeit einer solchen Rotation dürfte der Kern wie ein starrer Körper rotieren, d. h. die möglichen Drehimpulse sind $J\hbar$ und die zugehörigen Energiestufen

$$(19) \quad E_J = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1).$$

Hierin kann man $I = \frac{2}{5} M R_0^2$ einsetzen; mit der Formel

$$(20) \quad R_0 = 1,4 \cdot 10^{-13} \cdot A^{1/3} \text{ cm}$$

erhält man dann $E_J = 27 A^{-\frac{5}{3}} J(J+1) \text{ MeV}$; für $J=1$ und $A=100$ führt das zu einer Anregungsenergie von 25 keV.

b) Oberflächenschwingungen

Bei etwas größerer Energiezufuhr ist der Kern auch in der Lage, Deformationsschwingungen auszuführen mit den im vorigen Abschnitt berechneten Eigenfrequenzen ω_l , d. h. also mit den Anregungsenergien $E_l = \hbar \omega_l$. Nach Gl. (16) lautet die Termformel hierfür

$$(21) \quad E_l = \hbar \sqrt{\frac{4\pi\gamma}{3M}} \sqrt{l(l-1)(l+2)}.$$

Setzt man den empirischen Wert $4\pi\gamma R_0^2 = 14 \cdot A^{2/3} \text{ MeV}$ für die Oberflächenenergie ein, so erhält man numerisch

$$E_l = \frac{10}{\sqrt{A}} \sqrt{l(l-1)(l+2)} \text{ MeV}.$$

Der Zustand mit $l = 0$ ist der Grundzustand; eine Schwingung mit $l = 1$ bedeutet lediglich eine starre Parallelverschiebung des ganzen Kerns. Sie ist also physikalisch sinnlos, was sich darin äußert, daß $\omega_1 = 0$ wird. Die Schwingungen mit $l = 2$ sind die tiefsten echten Schwingungszustände, bei denen eine ellipsoid-ähnliche Verformung eintritt. Die Anregungsenergie dieses 5-fach entarteten Zustandes beträgt bei $A = 100$ etwa 2,8 MeV. Das ist viel größer als E_J . Es wird also eine ziemlich weitgehende Entkopplung der Rotations- und Deformationsschwingungen eintreten. Übrigens verfügen wir kaum über experimentelle Möglichkeiten, Terme mit hohen Rotationsquantenzahlen anzuregen.

c) Dilatationsschwingungen

Die Anregungsenergie der Schwingungen, bei denen die Kerndichte nicht konstant bleibt, wird um so größer sein, je geringer die Kompressibilität des Kerns ist. Diese abzuschätzen, ist schwierig; sie zu berechnen, setzt eine nähere Kenntnis von Strukturfragen voraus, die wir heute noch nicht annähernd besitzen. Bethe¹⁾ hat versucht, die Kompressibilität auf Grund des Fermi-Gas-Modells abzuschätzen; er findet, daß die Dilatationsschwingungen erst bei ziemlich hohen Anregungsenergien (~ 10 MeV) spürbar werden. Hier ist es aber wohl nicht so, daß man eine weitgehende Entkopplung von Deformations- und Dilatationsschwingung hat: Dieser Punkt trägt daher viel bei zur Komplikation der theoretischen Deutung der Kernspektren. —

Die Berechtigung unseres Modells können wir noch in anderer Hinsicht überprüfen. Wir wollen nämlich nachsehen, ob die Amplitude $a_{l,m}$ der Schwingungen wirklich klein ist gegen R_0 . Wir dürfen uns dabei auf den ungünstigsten Fall $m = 0$ beschränken. Setzen wir in Gl. (18) für $E_{l,m}$ den Wert von $\hbar\omega_l$ nach (21) ein, so erhalten wir

$$(22) \quad \left(\frac{a_l}{R_0}\right)^2 = \sqrt{\frac{\hbar^2}{3\pi\gamma R_0^2 \cdot M R_0^3}} \cdot \sqrt{\frac{l(2l+1)^2}{(l-1)(l+2)}}.$$

Setzt man hier Zahlenwerte ein, so erhält man

$$\left(\frac{a_l}{R_0}\right)^2 = 1,44 \cdot A^{-1/4} \sqrt{\frac{l(2l+1)^2}{(l-1)(l+2)}}$$

und die Größenordnung $\frac{a_l}{R_0} \approx 0,16$ für $A = 100$.

1) H. A. Bethe, Rev. Mod. Physics 9. S. 86ff. 1937.

5. Strahlungstheorie für das Tröpfchenmodell des Atomkerns

Da ein Atomkern die Ladung Ze trägt, muß er bei einer Schwingung nach der klassischen Elektrodynamik Energie abstrahlen. Diese Strahlungsdämpfung ist das korrespondenzmäßige Äquivalent der Übergangswahrscheinlichkeit aus dem angeregten Zustande der Energie $\hbar\omega_i$ in den schwingungslosen Grundzustand. Es ist unser Ziel, auf diesem klassischen Wege die mittlere Lebensdauer einer angeregten Deformationschwingung ω_i eines Atomkerns zu berechnen.

Es sei σ die Ladungsdichte, die im Innern des Atomkerns konstant angenommen werden darf. Im Volumelement $d\tau$ an der Stelle \mathbf{r} (Kugelkoordinaten r, ϑ, φ) befindet sich dann die Ladung $\sigma d\tau$. Wir betrachten einen Aufpunkt \mathbf{r}_0 sehr weit außerhalb des Tropfens; seine Kugelkoordinaten seien $r_0, \vartheta_0, \varphi_0$. Setzen wir noch $\mathbf{r}_0 - \mathbf{r} = \mathbf{s}$, so werden von einer Bewegung der Ladung $\sigma d\tau$ die Feldstärken an der Stelle \mathbf{r}_0 erzeugt:

$$(23) \quad \begin{cases} d\mathbf{E} = \frac{\sigma d\tau}{c^2} \cdot \frac{(\mathbf{s} \times \ddot{\mathbf{r}}) \times \mathbf{s}}{s^3}, \\ d\mathbf{H} = \frac{\sigma d\tau}{c^2} \cdot \frac{(\mathbf{s} \times \ddot{\mathbf{r}})}{s^3}. \end{cases}$$

Dabei bedeutet $\ddot{\mathbf{r}}$ nun nicht einfach die zweite Ableitung nach der Zeit, sondern es ist noch die Retardierung zu berücksichtigen. Wollen wir z. B. die Feldstärke im Aufpunkt zur Zeit $t' = t + \frac{r_0}{c}$ berechnen, so müssen wir in $\ddot{\mathbf{r}}$ die Zeit $t' - \frac{s}{c}$ einsetzen. Ist die Bewegung insbesondere eine harmonische Schwingung, so müssen wir also in Gl. (23) einführen:

$$(24) \quad \begin{cases} \mathbf{r} = \text{const.} + a \cos \omega \left(t + \frac{r_0 - s}{c} \right) \\ \text{und} \\ \ddot{\mathbf{r}} = -a \omega^2 \cos \omega \left(t + \frac{r_0 - s}{c} \right). \end{cases}$$

Nennen wir den von den Vektoren \mathbf{r}_0 und \mathbf{r} eingeschlossenen Winkel Θ , so wird

$$\frac{\omega}{c} (r_0 - s) = \frac{\omega r_0}{c} \left(1 - \sqrt{1 - 2 \frac{r}{r_0} \cos \Theta + \left(\frac{r}{r_0} \right)^2} \right).$$

Macht man $\frac{r}{r_0} < \frac{R_0}{r_0}$ durch geeignete Wahl des Aufpunktes ($r_0 \rightarrow \infty$) beliebig klein, so genügt das erste Entwicklungsglied:

$$(25) \quad \frac{\omega}{c} (r_0 - s) = \frac{\omega r_0}{c} \cdot \frac{r}{r_0} \cos \Theta = \frac{\omega r}{c} \cos \Theta.$$

Wie man sieht, wird dies erste Glied unabhängig vom Aufpunkt. Es gibt die Phasendifferenz der von verschiedenen Punkten des

Kernes ausgegangenen Wellenzüge am Aufpunkt an. Da $\frac{\omega}{c} = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{1}{\lambda}$ mit der Wellenlänge zusammenhängt, schreiben wir kurz

$$(26) \quad \frac{\omega}{c} (r_0 - s) = \frac{r}{\lambda} \cos \Theta.$$

Diese Größe können wir nicht beliebig klein machen; bei Problemen der Kernphysik ist sie aber fast immer klein genug, um Potenzreihenentwicklungen zu gestatten, mit deren erstem von Null verschiedenem Gliede man sich begnügen kann. Wir schreiben deshalb

$$(27) \quad \left\{ \begin{aligned} \cos \omega \left(t + \frac{r_0 - s}{c} \right) &= \cos \left(\omega t + \frac{r}{\lambda} \cos \Theta \right) \\ &= \cos \omega t \cdot \left[1 - \frac{1}{2} \left(\frac{r}{\lambda} \right)^2 \cos^2 \Theta + \frac{1}{24} \left(\frac{r}{\lambda} \right)^4 \cos^4 \Theta \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{720} \left(\frac{r}{\lambda} \right)^6 \cos^6 \Theta \pm \dots \right] \\ - \sin \omega t \cdot \left[\frac{r}{\lambda} \cos \Theta - \frac{1}{6} \left(\frac{r}{\lambda} \right)^3 \cos^3 \Theta \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{120} \left(\frac{r}{\lambda} \right)^5 \cos^5 \Theta \mp \dots \right]. \end{aligned} \right.$$

Setzen wir nun \ddot{r} nach Gl. (24) und (27) in Gl. (23) ein, ersetzen noch, was ja erlaubt ist, den Vektor \mathfrak{s} durch \mathfrak{r}_0 und integrieren über alle Volumelemente $d\tau$ innerhalb des Tropfens, so entstehen unter Einführung der Abkürzung

$$(28) \quad \mathfrak{A} = \int \sigma \ddot{r} d\tau$$

die Feldstärken

$$(29) \quad \left\{ \begin{aligned} \mathfrak{E} &= \frac{(\mathfrak{r}_0 \times \mathfrak{A}) \times \mathfrak{r}_0}{c^2 r_0^3} \\ \mathfrak{H} &= \frac{(\mathfrak{r}_0 \times \mathfrak{A})}{c^2 r_0^3} \end{aligned} \right.$$

im Aufpunkt. Um den gesamten Energiestrom zu erhalten, der den Flüssigkeitstropfen in Form von Strahlung in der Zeiteinheit verläßt, bilden wir den Poyntingvektor¹⁾

$$(30) \quad \mathfrak{S} = \frac{c}{4\pi} (\mathfrak{E} \times \mathfrak{H}) = \frac{1}{4\pi c^3 r_0^5} \{ \mathfrak{r}_0^2 \mathfrak{A}^2 - (\mathfrak{r}_0 \mathfrak{A})^2 \} \mathfrak{r}_0,$$

der radial nach außen weist, wie es sein muß. Insgesamt wird je Zeiteinheit vom Tropfen die Energie

$$(31) \quad S = \int |\mathfrak{S}| r_0^2 d\Omega_0 = \frac{1}{4\pi c^3 r_0^3} \int d\Omega_0 \{ \mathfrak{r}_0^2 \mathfrak{A}^2 - (\mathfrak{r}_0 \mathfrak{A})^2 \}$$

abgestrahlt.

1) Die den vektoriellen Umformungen zugrundeliegenden Hilfsformeln finden sich bei E. Madelung, a. a. O.

Unsere erste Aufgabe wird es sein, den in Gl. (28) definierten Vektor \mathfrak{A} zu berechnen, den wir nach Gl. (24) und (27) ausführlich schreiben können:

$$(32) \quad \left\{ \begin{aligned} \mathfrak{A} &= -\sigma \omega^2 \int d\tau \mathfrak{a}(r, \vartheta, \varphi) \\ &\cdot \left\{ \cos \omega t \cdot \left[1 - \frac{1}{2} \left(\frac{r}{\lambda} \right)^2 \cos^2 \Theta + \frac{1}{24} \left(\frac{r}{\lambda} \right)^4 \cos^4 \Theta \mp \dots \right] \right. \\ &\quad \left. - \sin \omega t \left[\frac{r}{\lambda} \cos \Theta - \frac{1}{6} \left(\frac{r}{\lambda} \right)^3 \cos^3 \Theta + \frac{1}{120} \left(\frac{r}{\lambda} \right)^5 \cos^5 \Theta \mp \dots \right] \right\}. \end{aligned} \right.$$

Für den Amplitudenvektor \mathfrak{a} greifen wir auf die Gl. (1) und (3) zurück, wobei wir uns jetzt auf ein Glied der Summe in Gl. (3) beschränken können, da wir bereits wissen, daß die einzelnen Glieder unabhängigen Eigenschwingungen entsprechen. Wir haben also (abgesehen von der Retardierungsphase) einerseits

$$\Phi_l = \beta_l r^l P_l^m(\cos \vartheta) e^{im\varphi} = -\omega_l b_l r^l P_l^m(\cos \vartheta) e^{im\varphi} \sin \omega_l t,$$

wodurch wir die Größe b_l definieren wollen, andererseits nach Gl. (24)

$$v = \text{grad } \Phi_l = -\omega_l \cdot a \sin \omega_l t.$$

Der Vergleich beider Ausdrücke führt auf

$$(33) \quad a = b_l \text{grad}(r^l P_l^m e^{im\varphi}).$$

Die Größen b_l können mit Hilfe von Gl. (5) und (17) durch die a_l ausgedrückt werden:

$$(34) \quad a_l = b_l \cdot l R_0^{l-1}.$$

Aus den Gl. (31) bis (34) haben wir jetzt alle weiteren Schlüsse zu ziehen.

Der Vektor \mathfrak{a} hat die Komponenten

$$\begin{aligned} a_x + i a_y &= b_l r^{l-1} e^{i(m+1)\varphi} \left(l \sin \vartheta P_l^m + \cos \vartheta \frac{dP_l^m}{d\vartheta} - \frac{m}{\sin \vartheta} P_l^m \right), \\ a_x - i a_y &= b_l r^{l-1} e^{i(m-1)\varphi} \left(l \sin \vartheta P_l^m + \cos \vartheta \frac{dP_l^m}{d\vartheta} + \frac{m}{\sin \vartheta} P_l^m \right), \\ a_z &= b_l r^{l-1} e^{im\varphi} \left(l \cos \vartheta P_l^m - \sin \vartheta \frac{dP_l^m}{d\vartheta} \right). \end{aligned}$$

Diese komplizierten Ausdrücke lassen sich auf je eine Kugelfunktion der Ordnung $(l-1)$ reduzieren. Hierzu muß man zunächst unter Verwendung der Hilfgleichungen (10) die Ableitungen wegschaffen und alsdann die Formeln anwenden

$$(35) \quad \begin{cases} (2l+1) \cos \vartheta P_l^m = (l-m+1) P_{l+1}^m + (l+m) P_{l-1}^m, \\ (2l+1) \sin \vartheta P_l^m = P_{l+1}^{m+1} - P_{l-1}^{m+1}, \\ (2l+1) \sin \vartheta P_l^m = -(l-m+1)(l-m+2) P_{l+1}^{m-1} \\ \quad + (l+m)(l+m-1) P_{l-1}^{m-1}. \end{cases}$$

Es ergeben sich so die Gleichungen

$$(36) \quad \begin{cases} a_x + i a_y = -b_l r^{l-1} e^{i(m+1)\varphi} P_{l-1}^{m+1}(\vartheta), \\ a_x - i a_y = b_l r^{l-1} (l+m)(l+m-1) e^{i(m-1)\varphi} P_{l-1}^{m-1}(\vartheta), \\ a_z = b_l r^{l-1} (l+m) e^{im\varphi} P_{l-1}^m(\vartheta). \end{cases}$$

Die Berechnung der Komponenten von \mathfrak{A} läuft also darauf hinaus, Integrale zu berechnen, die jeweils über das Produkt einer Kugelfunktion der Ordnung $(l-1)$ mit einer Potenz von $\cos \vartheta$ zu erstrecken sind. Um das durchzuführen, ersetzen wir die Potenzen von $\cos \vartheta$ durch Legendresche Polynome; es gelten nämlich die Identitäten:

$$\begin{aligned} \cos \vartheta &= P_1(\vartheta), & \cos^2 \vartheta &= \frac{2}{3} P_2(\vartheta) + \frac{1}{3}, \\ \cos^3 \vartheta &= \frac{2}{5} P_3(\vartheta) + \frac{3}{5} P_1(\vartheta), & \cos^4 \vartheta &= \frac{8}{35} P_4(\vartheta) + \frac{4}{7} P_2(\vartheta) + \frac{1}{5}, \\ \cos^5 \vartheta &= \frac{8}{63} P_5(\vartheta) + \frac{4}{9} P_3(\vartheta) + \frac{3}{7} P_1(\vartheta), \\ \cos^6 \vartheta &= \frac{16}{231} P_6(\vartheta) + \frac{24}{77} P_4(\vartheta) + \frac{10}{21} P_2(\vartheta) + \frac{1}{7}. \end{aligned}$$

Führen wir diese Ausdrücke in Gl. (32) ein und ordnen nach Kugelfunktionen, so nimmt die geschweifte Klammer die Form an:

$$\begin{aligned} & \cos \omega t \cdot \left[1 - \frac{1}{6} \left(\frac{r}{k} \right)^2 + \frac{1}{120} \left(\frac{r}{k} \right)^4 - \frac{1}{5040} \left(\frac{r}{k} \right)^6 + \dots \right] \\ & - \sin \omega t P_1(\vartheta) \left[\frac{r}{k} - \frac{1}{10} \left(\frac{r}{k} \right)^3 + \frac{1}{280} \left(\frac{r}{k} \right)^5 + \dots \right] \\ & + \cos \omega t \cdot P_2(\vartheta) \cdot \left[-\frac{1}{3} \left(\frac{r}{k} \right)^2 + \frac{1}{42} \left(\frac{r}{k} \right)^4 - \frac{1}{1512} \left(\frac{r}{k} \right)^6 + \dots \right] \\ & - \sin \omega t P_3(\vartheta) \left[-\frac{1}{15} \left(\frac{r}{k} \right)^3 + \frac{1}{270} \left(\frac{r}{k} \right)^5 + \dots \right] \\ & + \cos \omega t \cdot P_4(\vartheta) \cdot \left[\frac{1}{105} \left(\frac{r}{k} \right)^4 - \frac{1}{2310} \left(\frac{r}{k} \right)^6 + \dots \right] \\ & - \sin \omega t P_5(\vartheta) \left[\frac{1}{945} \left(\frac{r}{k} \right)^5 + \dots \right] \\ & + \cos \omega t \cdot P_6(\vartheta) \cdot \left[-\frac{1}{10395} \left(\frac{r}{k} \right)^6 + \dots \right] + \dots \end{aligned}$$

Wegen $\frac{r}{\lambda} \ll 1$ können wir uns in jeder der eckigen Klammern auf das erste Glied beschränken; es bleibt dann die Summe

$$(37) \quad \sum_{n=0}^{\infty} \sin \left(\omega t + \frac{(n+1)\pi}{2} \right) P_n(\Theta) \cdot \left(\frac{r}{\lambda} \right)^n \cdot \frac{1}{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdots (2n-1)}$$

übrig, die wir als zweiten Faktor unter das Integral in Gl. (32) zu setzen haben. Die Anwendung der Normierungs- und Orthogonalitätsbeziehung¹⁾

$$(38) \quad \int d\Omega Y_m(\vartheta, \varphi) P_n(\Theta) = \frac{4\pi}{2n+1} Y_n(\vartheta_0, \varphi_0) \delta_{nm}$$

reduziert die Summe dann jeweils auf ein einziges Glied. Ersetzen wir noch b_l gemäß Gl. (34) durch a_l und führen an Stelle der Ladungsdichte σ entsprechend der Beziehung $4\pi\sigma R_0^3 = 3Ze$ die gesamte Kernladung ein, so entstehen die Gleichungen

$$(39) \quad \begin{cases} \mathfrak{U}_x + i\mathfrak{U}_y = \mathbf{A} = -k e^{i(m+1)\varphi_0} P_{l-1}^{m+1}(\vartheta_0), \\ \mathfrak{U}_x - i\mathfrak{U}_y = \mathbf{A}^\dagger = k(l+m)(l+m-1) e^{i(m-1)\varphi_0} P_{l-1}^{m-1}(\vartheta_0), \\ \mathfrak{U}_z = k(l+m) e^{im\varphi_0} P_{l-1}^m(\vartheta_0), \end{cases}$$

in denen die Abkürzung

$$(40) \quad k = 3Ze\omega_l^2 a_l \frac{2^l(l-1)!}{(2l+1)!} \sin \left(\omega t + \frac{l\pi}{2} \right) \left(\frac{R_0}{\lambda} \right)^{l-1}$$

für den allen Komponenten gemeinsamen, winkelnunabhängigen Faktor benutzt ist.

Die Berechnung von S nach Gl. (31) erfordert die Kenntnis von $|\mathfrak{U}|^2$ und $(\mathfrak{r}_0 \mathfrak{U})$. Während man mühelos

$$(41) \quad \begin{cases} |\mathfrak{U}|^2 = \frac{1}{2} |\mathbf{A}|^2 + \frac{1}{2} |\mathbf{A}^\dagger|^2 + |\mathfrak{U}_z|^2 = k^2 \left[\frac{1}{2} (P_{l-1}^{m+1})^2 \right. \\ \left. + \frac{1}{2} (l+m)^2 (l+m-1)^2 (P_{l-1}^{m-1})^2 + (l+m)^2 (P_{l-1}^m)^2 \right] \end{cases}$$

bildet, sind bei

$$(\mathfrak{r}_0 \mathfrak{U}) = \frac{1}{2} r_0 \sin \vartheta_0 (e^{-i\varphi_0} \mathbf{A} + e^{i\varphi_0} \mathbf{A}^\dagger) + r_0 \cos \vartheta_0 \mathfrak{U}_z$$

einige Umformungen auf Grund der Gl. (35) erforderlich, um zu dem Ausdruck

$$(42) \quad \frac{1}{r_0} (\mathfrak{r}_0 \mathfrak{U}) = k e^{im\varphi_0} \cdot l P_l^m(\vartheta_0)$$

1) Vgl. E. Madelung, a. a. O., S. 66, Gl. (30).

zu gelangen. In Gl. (31) treten bei Verwendung der Beziehungen (41) und (42) nur mehr Integrale vom Typus der Gl. (12) auf. Die Ausrechnung ergibt in einfacher Weise

$$(43) \quad S = \frac{k^2}{c^3} \frac{(l+m)!}{(l-m)!} \frac{l(l+1)}{2l+1}.$$

Bilden wir das zeitliche Mittel \bar{S} , ersetzen nach Gl. (21) und (22) die Amplituden a_l unter Eliminierung der Oberflächenspannung γ , und dividieren endlich durch $\hbar \omega_l$, so erhalten wir die Zahl der je Zeiteinheit emittierten Lichtquanten

$$w = \frac{\bar{S}}{\hbar \omega_l},$$

oder was dasselbe ist, die Wahrscheinlichkeit für den Übergang des angeregten Zustandes in den Grundzustand in der Zeiteinheit:

$$(44) \quad w = f_{l,m} \cdot Z^2 \cdot \frac{e^2}{\hbar c} \cdot \frac{\hbar \omega_l}{Mc^2} \cdot \omega_l \left(\frac{R_0}{\lambda} \right)^{2(l-1)}$$

mit

$$(45) \quad f_{l,m} = 3 \cdot 2^{2l} \frac{l!^2 (l+1)}{(2l+1)!^2} \frac{(l+m)!}{(l-m)!}.$$

Die Halbwertszeit des angeregten Zustandes hängt hiermit zusammen nach der Relation

$$(46) \quad T = \frac{\ln 2}{w}.$$

6. Anwendung auf die Kernisomerie

Das erhaltene Schlußergebnis bedeutet wegen der Kleinheit des Verhältnisses von Kernradius R_0 und Wellenlänge λ der emittierten γ -Strahlung, daß die Lebensdauer eines mit der Quantenzahl l schwingenden angeregten Kernzustandes um so länger wird, je größer l ist. Die Gl. (44) zeigt dabei in ihrem ganzen Aufbau eine außerordentliche Ähnlichkeit mit denjenigen, welche v. Weizsäcker¹⁾ und Bethe²⁾ bereits früher zur Erklärung der Erscheinung der Kernisomerie aufgestellt hatten. Während bei diesen früheren Formeln l aber stets die Bedeutung eines Drehimpulses hatte, so daß die Forderung nach hohen Drehimpulsdifferenzen für die tiefsten Terme aufgestellt werden mußte, handelt es sich hier um drehipulslose Zustände, bei denen die Quantenzahlen l und m lediglich die Anzahl der Knotenlinien messen, mit denen die Kernoberfläche schwingt.

1) C. F. v. Weizsäcker, Naturwiss. 24. S. 813. 1936.

2) H. A. Bethe, Rev. of Mod. Phys. 9. S. 220 ff. 1937, insbesondere Gl. (732) auf S. 226.

Die hier gebotene Theorie geht an Geschlossenheit über die älteren Ansätze hinaus insofern, als es sich dort stets nur um einigermaßen rohe Größenordnungsabschätzungen handelt. Das erkennt man schon daran sofort, daß die Berechnung einer Lebensdauer bei mittelschweren Kernen nach den Formeln v. Weizsäckers und Bethes für $l = 4$ oder 5 um einen Faktor 10^4 bis 10^5 verschiedene Ergebnisse liefert. Einen Versuch, diesem Übelstande abzuhelpen, stellt die Arbeit von Koyenuma¹⁾ dar, die aber ihrem Wesen nach nur einen ersten Anfang bedeuten kann.

Unsere Formel ist streng in dem Maße, in dem korrespondenzmäßige Bilder für den Atomkern erlaubt sind. Es hat daher einen guten Sinn, auch die Größe des Normierungsfaktors $f_{l,\infty}$ anzugeben und daraus Schlüsse zu ziehen.

Man sieht aus Gl. (45), daß für $m = 0$, also für rotations-symmetrische Schwingungszustände, die Lebensdauer am größten wird. Die sich dann ergebenden Zahlenwerte $f_{l,0}$ sind im folgenden für einige l angegeben:

l	$f_{l,0}$
2	0,250
3	$1,09 \cdot 10^{-3}$
4	$1,68 \cdot 10^{-5}$
5	$1,66 \cdot 10^{-7}$
6	$1,14 \cdot 10^{-9}$
7	$5,81 \cdot 10^{-11}$

Schon dieser Normierungsfaktor ergibt also durch seine bemerkenswerte Kleinheit eine mit steigenden l rasch anwachsende Lebensdauer.

Die Gl. (44) enthält die gleichen Faktoren wie die Formeln v. Weizsäckers und Bethes: $e^2/\hbar c$, die mit $2l$ steigenden Potenzen von R_0/λ und den Faktor ω_p , der dem ganzen Ausdruck die Dimension einer reziproken Zeit gibt. Der bei Bethe verschwundene Faktor Z^2 der ursprünglichen Weizsäckerschen Formel ist wieder vorhanden. Außerdem ist aber noch der dimensionslose Quotient der Anregungsenergie $\hbar \omega_l$ zur Ruhenergie Mc^2 des Atomkerns aufgetaucht, der davon herrührt, daß in die Deformationsschwingungen die Trägheit der Kernmasse eingeht. Dieser Quotient ist natürlich sehr klein, so daß er — ähnlich wie $f_{l,\infty}$ — abermals eine Herabsetzung des erforderlichen l -Wertes bedeutet.

Im folgenden sind für einen mittelschweren Kern ($R_0 = 6 \cdot 10^{-13}$ cm, $Z = 50$, $A = 120$) aus dem Gebiet, in dem nach den experimentellen

1) N. Koyenuma, Ztschr. f. Phys. (im Erscheinen).

Befunden die Kernisomerie am häufigsten auftritt, die Halbwertszeiten angeregter Deformationsschwingungen für $m=0$ und $l=3, 4$ und 5 bei verschiedenen Anregungsenergien $E = \hbar \omega_l$ numerisch angegeben:

E MeV	Halbwertszeit T für		
	$l=3$	$l=4$	$l=5$
0,02	50 sec	280 Jahre	
0,05	0,2 "	68 d	
0,1	0,003 "	6,3 h	8000 Jahre
0,2		1,5 min	8 "
0,5		0,06 sec	7,2 h
1			25 sec
2			0,025 sec

Es scheint hiernach, als sollte man diese Betrachtungsweise besonders zur Erklärung derjenigen Fälle von Isomerie heranziehen, bei denen die beobachtete Anregungsenergie verhältnismäßig groß ist. Doch bedürfen alle ins einzelne gehenden Fragen noch näherer Untersuchung, weshalb hier auch nicht mehr darauf eingegangen werden soll.

Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, im April 1941.

(Eingegangen 10. April 1941)

**Reflexion elektromagnetischer Wellen
an einer inhomogenen Schicht
nach der Wentzel-Kramers-Brillouin-Methode**

Von W. Kofink und E. Menzer

(Mit 4 Abbildungen)

Einleitung und Zusammenfassung

Als Grundlage von Experimenten, in denen die Reflexion oder der Durchgang von elektromagnetischen Wellen durch inhomogene Schichten eine Rolle spielt, ist es wünschenswert, eine Formel für das Reflexionsvermögen zu besitzen, die möglichst weitgehend vom speziellen Verlauf des Brechungsindex in der inhomogenen Schicht unabhängig ist. Um eine solche Formel abzuleiten, benützen wir im folgenden die Wentzel-Kramers-Brillouin (W.K.B.)-Methode¹⁾, die von ihren Anwendungen in analogen wellenmechanischen Problemen her bekannt ist. Volle Analogie mit den dort behandelten Problemen besteht in der Optik allerdings erst für die Totalreflexion, während wir uns hier mit senkrechtem Einfall begnügen. Unser Ziel ist damit enger gesteckt als das von R. Gans²⁾, der bei seiner viel umfassenderen Behandlung schon im wesentlichen die gleiche mathematische Methode angewandt hat. Dagegen haben wir höhere Näherungen und die Interferenz zweier Sprungstellen des Brechungsindex oder seiner Ableitungen in Betracht gezogen.

Ein Mangel, der allen bisherigen Behandlungen einschließlich der unsrigen anhaftet, besteht darin, daß nach ihnen das Reflexionsvermögen eines inhomogenen Mediums, dessen Brechungsindex selbst stetig und in allen Differentialquotienten stetig (z. B. vom Werte n_I bei $z = -\infty$ nach dem Werte n_{II} bei $z = +\infty$ geht), nicht berechnet werden kann. Reflexionen finden danach nämlich nur an Sprungstellen des Brechungsindex oder einer seiner Ableitungen statt.

Nach einer kurzen Diskussion der Wellengleichungen für \mathcal{E} und \mathcal{H} in einem inhomogenen Medium (§ 1) stellen wir in § 2 für das Reflexionsvermögen einer inhomogenen Schicht eine exakte Formel auf, die wir durch Einführen der W.K.B.-Methode in eine Näherungsformel verwandeln, welche nur noch den Brechungsindex und seine Ableitungen enthält. Sie ist gültig, solange $\left(\frac{\lambda}{4\pi} \frac{n'}{n}\right)^2 \ll 1$

ist und bei entsprechenden Voraussetzungen über die höheren Ableitungen des Brechungsindex. In § 3 vergleichen wir diese Näherung mit einem von M. Schlick¹⁾ exakt gelösten Spezialbeispiel, in welchem der Brechungsindex in der inhomogenen Schicht den Verlauf $n(z) = \frac{A}{z}$ besitzt. In § 4 findet man das Reflexionsvermögen von Schichten, an deren Grenzen entweder der Brechungsindex selbst, oder seine erste, oder seine höheren Ableitungen eine Sprungstelle besitzen und in § 5 wird die Frage besprochen, wann das Reflexionsvermögen einer inhomogenen Schicht das gleiche funktionelle Aussehen besitzt wie das einer homogenen Schicht eines mittleren Brechungsindex.

Eine ausführlichere Diskussion und Anwendungen der erhaltenen Formeln werden in der Dissertation des einen von uns (E. Menzer) erscheinen.

§ 1. Die Wellengleichungen in inhomogenen Medien

Wir betrachten den Durchgang von elektromagnetischen Wellen durch ein inhomogenes, nicht absorbierendes, isotropes Medium der magnetischen Permeabilität 1. Da in einem Medium mit veränderlicher Dielektrizitätskonstante

$$\operatorname{div} \mathfrak{D} = \operatorname{div} (\varepsilon \mathfrak{E}) = \varepsilon \operatorname{div} \mathfrak{E} + (\mathfrak{E}, \operatorname{grad} \varepsilon) = 0$$

ist, treten in den Wellengleichungen für \mathfrak{E} und \mathfrak{H} Zusatzglieder auf, es gilt bekanntlich

$$(1) \quad \frac{\varepsilon}{c^2} \ddot{\mathfrak{E}} - \Delta \mathfrak{E} - \operatorname{grad} (\mathfrak{E}, \operatorname{grad} \ln \varepsilon) = 0,$$

$$(2) \quad \frac{\varepsilon}{c^2} \ddot{\mathfrak{H}} - \Delta \mathfrak{H} + [\operatorname{rot} \mathfrak{H}, \operatorname{grad} \ln \varepsilon] = 0.$$

Solange jedoch \mathfrak{E} senkrecht $\operatorname{grad} \varepsilon$ steht, fällt das Zusatzglied in der Wellengleichung für \mathfrak{E} weg, solange \mathfrak{E} parallel $\operatorname{grad} \varepsilon$ liegt, verschwindet das Zusatzglied in der Wellengleichung für \mathfrak{H} .

Nehmen wir an, das Medium sei in der z -Richtung von $z = z_1$ ab inhomogen, $\varepsilon = \varepsilon(z) = n^2(z)$. Im Falle senkrechter Inzidenz einer ebenen Welle z. B. $E_y = F(z) e^{i\omega t}$, $H_x = G(z) e^{i\omega t}$ behält die Schwingungsgleichung für E_y auch im inhomogenen Medium also ihre gewohnte Form

$$(3) \quad \frac{d^2 E_y}{dz^2} + \frac{n^2 \omega^2}{c^2} E_y = 0.$$

Um das von der Inhomogenität von s in der Wellengleichung für ξ herrührende Glied braucht man sich nicht zu kümmern, denn aus einer Maxwellgleichung folgt nach Auffinden der Lösung für E_y

$$H_x = - \frac{ic}{\omega} \frac{dE_y}{dz},$$

wobei sich

$$(4) \quad G(z) = -i \frac{c}{\omega} F'(z)$$

ergibt.

Auch bei schiefem Einfall fällt das Zusatzglied in (1) für die Komponente von \mathcal{E} , welche senkrecht zur Einfallsebene liegt weg. Für diese Komponente führt also dasselbe Verfahren zur Lösung. Für die parallel zur Einfallsebene schwingende Komponente von \mathcal{E} löst man am einfachsten Gl. (2) für die dann senkrecht zur Einfallsebene schwingende Komponente von ξ und erhält \mathcal{E} aus der anderen Maxwellgleichung. Gl. (2) erhält dann zwar noch ein Zusatzglied, aber ξ/n befriedigt wieder eine Gl. (3) analoge Schwingungsgleichung, in der kein Glied mit erster Ableitung auftritt und in welcher an Stelle von $n^2 \omega^2/c^2$ der Ausdruck $\frac{n^2}{c^2} \omega^2 + \frac{1}{2} \frac{d^2}{dz^2} \ln s - \frac{1}{4} \left(\frac{d}{dz} \ln s \right)^2$ tritt.

§ 2. Das Reflexionsvermögen bei senkrechtem Einfall

Wir bestimmen das Reflexionsvermögen in folgendem Fall: Aus einem von $z = -\infty$ bis $z = z_1$ homogenen Medium I des Brechungsindex n_I fällt senkrecht auf eine zwischen $z = z_1$ und $z = z_2$ inhomogene Schicht III des variablen Brechungsindex $n(z)$ eine elektromagnetische Welle. Von $z = z_2$ ab sei das Medium II wieder homogen vom Brechungsindex n_{II} . Zur Lösung der Schwingungsgleichung (3) bzw.

$$(3') \quad F''(z) + \frac{\omega^2}{c^2} n^2(z) F(z) = 0$$

in der inhomogenen Schicht III benützen wir die W.K.B.-Näherungsmethode. Für die beiden Lösungen von (3') setzen wir danach

$$F_+(z) = e^{i \frac{\omega}{c} \int_{z_0}^z f(z) dz} \quad F_-(z) = e^{-i \frac{\omega}{c} \int_{z_0}^z f^*(z) dz},$$

worin $f(z) = p(z) + i q(z)$ eine komplexe Funktion (p, q reell) und z_0 einen beliebigen Punkt in III bedeuten. f^* ist das Konjugiert-Komplexe von f . Beim Einsetzen der ersten Lösung (5) in (3') entsteht

$$(3'') \quad f^2 - n^2 - i \frac{c}{\omega} f' = 0.$$

Die Gl. (3'') lösen wir durch Entwickeln von f nach wachsenden Potenzen der Vakuumwellenlänge $\frac{c}{\omega} = \frac{\lambda_0}{2\pi}$

$$(6) \quad f = f_0 + \frac{c}{\omega} f_1 + \frac{c^2}{\omega^2} f_2 + \dots$$

wodurch Gl. (3'') übergeht in

$$(3''') \quad \begin{cases} (f_0^2 - n^2) + \frac{c}{\omega} (2f_0 f_1 - i f_0') + \frac{c^2}{\omega^2} (2f_0 f_2 + f_1^2 - i f_1') \\ + \frac{c^3}{\omega^3} (2f_0 f_3 + 2f_1 f_2 - i f_2') + \dots = 0. \end{cases}$$

Wir erhalten die sukzessiven Näherungen aus (3''') durch Nullsetzen der Koeffizienten fortschreitend höherer Potenzen von c/ω

$$(7) \quad \begin{cases} f_0 = (\pm) n \\ f_1 = \frac{i}{2} \frac{n'}{n} \\ f_2 = (\pm) \frac{1}{8n} \left\{ 3 \left(\frac{n'}{n} \right)^2 - 2 \frac{n''}{n} \right\} \\ f_3 = - \frac{i}{8n^2} \left\{ \frac{n'''}{n} - \frac{6n'n''}{n^2} + \frac{6n'^3}{n^3} \right\} \\ f_4 = (\pm) \frac{1}{16n^3} \left\{ \frac{n^{IV}}{n} - 10 \frac{n'n'''}{n^2} - \frac{13}{2} \frac{(n'')^2}{n^2} + \frac{99}{2} \frac{n'^2 n''}{n^3} - \frac{297}{8} \frac{n'^4}{n^4} \right\} \text{ usw.} \end{cases}$$

Allgemein gilt für die n te Näherung f_n die Rekursionsformel

$$(8) \quad \begin{cases} i f_{n-1}' = 2 f_0 f_n + 2 f_1 f_{n-1}' \\ + 2 f_2 f_{n-2} + \dots + \begin{cases} f_{n/2}^2 & \text{für gerade } n \\ 2 f_{\frac{n+1}{2}} f_{\frac{n-1}{2}} & \text{für ungerade } n. \end{cases} \end{cases}$$

Das negative Vorzeichen der Näherungsglieder f_0, f_2, f_4, \dots führt zur zweiten Lösung $F_-(z)$ in (5).

Realteil p und Imaginärteil q der Funktion $f(z)$ hängen in einfacher Weise miteinander zusammen. Es ist bekanntlich

$$(9) \quad q = \frac{c}{2\omega} \frac{p'}{p},$$

wie man durch Einführen von p und q in Gl. (3') erkennt. Da p nur die geraden f_0, f_2, f_4, \dots , q nur die ungeraden Näherungen f_1, f_3, f_5, \dots enthält, lassen sich die geraden aus den ungeraden berechnen. Für die praktische Auswertung der Rekursionsformel (8) entspringen daraus jedoch keine Vorteile. Aber der Lösungsansatz (5) läßt sich unter Benutzung dieser Tatsache mit einer einzigen reellen Funktion $p(z)$ in der bekannten Form

$$(10) \quad F_{\pm}(z) = \frac{1}{\sqrt{p}} e^{\pm i \frac{\omega}{c} \int_{z_0}^z p(z) dz}$$

schreiben. Der Lösungsansatz (5) versagt, wenn der Realteil $p(z)$ der Funktion $f(z)$ verschwindet, denn dann stellen F_+ und F_- nur eine und dieselbe Lösung dar. Einsetzen von p und q in Gl. (3') ergibt

$$p^2 - q^2 - n^2 + \frac{c}{\omega} q' + i \left(2 p q - \frac{c}{\omega} p' \right) = 0.$$

Wenn sowohl p wie q existieren, so erhält man durch Trennen von Real- und Imaginärteil

$$1. \quad p^2 - q^2 - n^2 + \frac{c}{\omega} q' = 0,$$

$$2. \quad 2 p q - \frac{c}{\omega} p' = 0 \quad \text{oder Gl. (9).}$$

Verschwindet aber p und mit ihm p' , da q endlich bleiben soll, so entsteht für q folgende Differentialgleichung

$$(9') \quad q^2 + n^2 - \frac{c}{\omega} q' = 0.$$

In den homogenen Schichten I und II besitzen die Lösungen die Form von ebenen Wellen mit konstanten Amplituden: Im Medium I sei die einfallende bzw. reflektierte Welle

$$(11) \quad \begin{cases} \vec{E}_y^I = A_{11} e^{-i \frac{\omega}{c} n_1 z} e^{i \omega t}, & \vec{H}_x^I = -n_1 A_{11} e^{-i \frac{\omega}{c} n_1 z} e^{i \omega t}, \\ \vec{E}_y^I = A_{12} e^{i \frac{\omega}{c} n_1 z} e^{i \omega t}, & \vec{H}_x^I = n_1 A_{12} e^{i \frac{\omega}{c} n_1 z} e^{i \omega t}; \end{cases}$$

im Medium II sei (die hier einzige) durchgelassene Welle

$$(12) \quad \vec{E}_y^{II} = A_2 e^{-i \frac{\omega}{c} n_{II} z} e^{i \omega t}, \quad \vec{H}_x^{II} = -n_{II} A_2 e^{-i \frac{\omega}{c} n_{II} z} e^{i \omega t}.$$

Im inhomogenen Medium III benutzen wir die Lösungen (5) für die einfallende bzw. reflektierte Welle

$$(13) \quad \begin{cases} \vec{E}_y^{III} = A_{31} F_+(z) e^{i \omega t}, & \vec{H}_x^{III} = -i \frac{c}{\omega} A_{31} F'_+(z) e^{i \omega t}, \\ \vec{E}_y^{III} = A_{32} F_-(z) e^{i \omega t}, & \vec{H}_x^{III} = -i \frac{c}{\omega} A_{32} F'_-(z) e^{i \omega t}. \end{cases}$$

Nach Berücksichtigung der Grenzbedingungen beim Übergang vom Medium I nach III:

$$\vec{E}_y^I + \vec{E}_y^I = \vec{E}_y^{III} + \vec{E}_y^{III} \quad \text{und} \quad \vec{H}_x^I + \vec{H}_x^I = \vec{H}_x^{III} + \vec{H}_x^{III},$$

und beim Übergang vom Medium III nach II:

$$\vec{E}_y^{III} + \vec{E}_y^{III} = \vec{E}_y^{II} \quad \text{und} \quad \vec{H}_x^{III} + \vec{H}_x^{III} = \vec{H}_x^{II}$$

erhält man für das Reflexionsvermögen

$$(14) \quad \varrho = \frac{|A_{12}|^2}{|A_{11}|^2} = \frac{\left| n_I n_{II} W_1 + i \frac{c}{\omega} (n_I W_{12} - n_{II} W_{21}) + \frac{c^2}{\omega^2} W_2 \right|^2}{\left| n_I n_{II} W_1 + i \frac{c}{\omega} (n_I W_{12} + n_{II} W_{21}) - \frac{c^2}{\omega^2} W_2 \right|^2},$$

wobei

$$(15) \quad \begin{cases} W_1 = F_+(z_2)F_-(z_1) - F_-(z_2)F_+(z_1), \\ W_{12} = F'_-(z_2)F_+(z_1) - F'_+(z_2)F_-(z_1), \\ W_{21} = F'_-(z_1)F_+(z_2) - F'_+(z_1)F_-(z_2), \\ W_2 = F'_-(z_2)F'_+(z_1) - F'_+(z_2)F'_-(z_1). \end{cases}$$

Für die Ausdrücke (15) ergibt sich unter Anwendung des Ansatzes (5) und dessen Ableitungen

$$F'_+(z) = i \frac{\omega}{c} f F_+ = i \frac{\omega}{c} (p + iq) F_+$$

bzw.

$$F'_-(z) = -i \frac{\omega}{c} f^* F_- = -i \frac{\omega}{c} (p - iq) F_-$$

und der Anwendung der Abkürzungen $p_1 = p(z_1)$, $p_2 = p(z_2)$, $q_1 = q(z_1)$, $q_2 = q(z_2)$,

$$(15') \quad \begin{cases} W_1 = \sigma \cdot 2i \sin s, \\ W_{12} = \sigma \cdot \left(-\frac{2i\omega}{c} \right) (p_2 \cos s - q_2 \sin s), \\ W_{21} = \sigma \cdot \left(-\frac{2i\omega}{c} \right) (p_1 \cos s + q_1 \sin s), \\ W_2 = \sigma \cdot \left(-\frac{2i\omega^2}{c^2} \right) \{ (p_1 p_2 + q_1 q_2) \sin s + (p_1 q_2 - p_2 q_1) \cos s \}, \end{cases}$$

wobei $s = \frac{\omega}{c} \int_{z_1}^{z_2} p(z) dz$ und die in ϱ sich wegekürzende Größe

$$\sigma = \frac{p(z_0)}{\sqrt{p_1 p_2}}$$

bedeuten. Mit den Werten (15') nimmt der Ausdruck (14) für das Reflexionsvermögen folgende Form an

$$(14) \quad \varrho = \frac{g_1 \sin^2 s + g_2 \cos^2 s + g_3 \sin 2s}{g_4 \sin^2 s + g_5 \cos^2 s + g_6 \sin 2s} = \frac{g_1 + g_4 \operatorname{tg}^2 s + 2g_3 \operatorname{tg} s}{g_5 + g_4 \operatorname{tg}^2 s + 2g_3 \operatorname{tg} s},$$

wobei unter

$$(16) \begin{cases} g_1 = n_I^2 n_{II}^2 + n_I^2 q_2^2 - 2n_I n_{II} p_1 p_2 + n_{II}^2 q_1^2 + (p_1 p_2 + q_1 q_2)^2 \\ \quad \quad \quad = g_1 - 4n_I n_{II} p_1 p_2, \\ g_2 = (n_I p_2 - n_{II} p_1)^2 + (p_1 q_2 - p_2 q_1)^2 = g_5 - 4n_I n_{II} p_1 p_2, \\ g_3 = n_{II}^2 p_1 q_1 - n_I^2 p_2 q_2 + (p_1 p_2 + q_1 q_2)(p_1 q_2 - p_2 q_1) \end{cases}$$

verstanden werden soll. Der Ausdruck (14') für das Reflexionsvermögen gilt exakt, solange p und q existieren, denn die Näherung (6) ist in ihm noch nicht angewandt worden.

Unter Annahme, daß der Nenner in der ersten Form von (14') endlich sei, diskutieren wir das Auftreten von Nullstellen des Reflexionsvermögens durch Aufsuchen der Nullstellen des Zählers $g_1 \sin^2 s + g_2 \cos^2 s + g_3 \sin 2s = 0$. Der Zähler ist Null, wenn gleichzeitig $\sin s = 0$ und $g_2 = 0$ oder gleichzeitig $\cos s = 0$ und $g_1 = 0$ sind. Um evtl. außerdem vorhandene, *nicht* an zwei gleichzeitige Voraussetzungen gebundene Nullstellen aufzusuchen, lösen wir diese Gleichung nach $\sin^2 s$ auf und erhalten

$$\sin^2 s = \frac{2g_3^2 - g_2(g_1 - g_2) \pm 2g_3 \sqrt{g_3^2 - g_1 g_2}}{(g_1 - g_2)^2 + 4g_3^2}.$$

Ein reelles s erfordert, abgesehen davon, daß der Ausdruck auf der rechten Seite zwischen 0 und 1 liegen muß, daß $g_3^2 > g_1 g_2$ ist. Wie aus der Betrachtung der ersten Näherung im folgendem hervorgehen wird, tritt g_3 als ein gegen g_1, g_2 kleines Glied in Erscheinung, das im Rahmen der Gültigkeit unserer Näherung klein bleiben muß. Innerhalb ihres Gültigkeitsbereichs haben wir also keine weiteren Nullstellen des Reflexionsvermögens zu erwarten.

§ 3. Vergleich der Näherungslösung mit der exakten Lösung für einen bekannten Spezialfall.

M. Schlick¹⁾ und G. Bauer³⁾ haben für einen speziellen Verlauf des Brechungsindex in III, nämlich

$$(17) \quad n = \frac{A}{z},$$

für welchen die exakten Lösungen von (3) bekannt sind, das Reflexionsvermögen berechnet. Die Lösungen (5) sind in diesem Falle

$$(18) \quad F_{\pm}(z) = e^{\left(\frac{1}{2} \pm i \sqrt{\frac{\omega^2}{c^2} A^2 - \frac{1}{4}}\right) \ln z},$$

wobei A eine Funktion der Schichtdicke d und der Brechungsindizes $n_1 = n(z_1)$ und $n_2 = n(z_2)$ an den Grenzen der inhomogenen Schicht ist

$$(19) \quad A = \frac{n_1 n_2}{n_1 - n_2} d.$$

Das Auftreten der Wurzel im Exponenten in (18) führt zu einer Fallunterscheidung. Falls $\frac{d}{\lambda_0} > \frac{1}{4\pi} \frac{n_1 - n_2}{n_1 n_2}$ ist, wird $\frac{\omega}{c} A > \frac{1}{2}$ und die Wurzel ist reell, so daß die nach (5) eingeführten Größen

$p(z) = \frac{c}{\omega} \sqrt{\frac{\omega^2}{c^2} A^2 - \frac{1}{4}} \cdot \frac{1}{z}$ und $q(z) = -\frac{c}{2\omega} \frac{1}{z}$ werden. Sie verwandeln sich unter Wiedereinführen der Beziehung (17) in $p = \frac{c}{\omega} m \frac{n}{A}$ und $q = -\frac{c}{\omega} \frac{n}{2A}$ mit $m = \sqrt{\frac{\omega^2}{c^2} A^2 - \frac{1}{4}}$. Die Größen (16) werden dann

$$(20) \quad \left\{ \begin{aligned} g_1 &= (n_I n_{II} - n_1 n_2)^2 + \left(\frac{\lambda_0}{4\pi A}\right)^2 (n_I n_2 + n_{II} n_1)^2 \\ g_2 &= \left(\frac{\lambda_0}{2\pi}\right)^2 \frac{m^2}{A^2} (n_I n_2 - n_{II} n_1)^2 \\ g_3 &= \left(\frac{\lambda_0}{4\pi A}\right)^2 m (n_I^2 n_2^2 - n_{II}^2 n_1^2) \\ g_4 &= (n_I n_{II} + n_1 n_2)^2 + \left(\frac{\lambda_0}{4\pi A}\right)^2 (n_I n_2 - n_{II} n_1)^2 \\ g_5 &= \left(\frac{\lambda_0}{2\pi}\right)^2 \frac{m^2}{A^2} (n_I n_2 + n_{II} n_1)^2 \\ s &= \frac{\omega}{c} \int_{z_1}^{z_2} p(z) dz = -m \ln \frac{n_2}{n_1}. \end{aligned} \right.$$

Einsetzen der Größen (20) in (14') ergibt das exakte Reflexionsvermögen für den speziellen Verlauf (17) des Brechungsindex in der inhomogenen Schicht.

Diese Formel bleibt auch gültig, wenn $\frac{d}{\lambda_0} < \frac{1}{4\pi} \frac{n_1 - n_2}{n_1 n_2}$ ist, wenn also $\frac{\omega}{c} A < \frac{1}{2}$ wird. Allerdings wird dann die Wurzel rein imaginär und man führt statt m besser $\mu = \sqrt{\frac{1}{4} - \frac{\omega^2}{c^2} A^2}$ ein und benutzt (14') in anderer Form

$$(21) \quad \varrho = \frac{\bar{g}_2 + g_1 \Im \bar{g}^2 \bar{s} + 2 \bar{g}_3 \Im \bar{g} \bar{s}}{\bar{g}_5 + g_4 \Im \bar{g}^2 \bar{s} + 2 \bar{g}_6 \Im \bar{g} \bar{s}},$$

wobei $\bar{g}_2, \bar{g}_3, \bar{g}_5, \bar{s}$ aus den Ausdrücken (20) hervorgehen, wenn man dort für m μ setzt. Der Übergang vom ersten zum zweiten Fall

geschieht, wenn $\frac{1}{n_1 n_2} \frac{n_1 - n_2}{d} \frac{\lambda_0}{4\pi} \sim \frac{n'}{n} \frac{\lambda}{4\pi} = 1$ wird. Er tritt in Erscheinung, wenn man unter Festhaltung der Differenz $n_2 - n_1$ der Brechungsindizes an den Grenzen des inhomogenen Mediums zu immer kleineren Schichtdicken übergeht. Dann verschwindet der das Reflexionsvermögen *modulierende* Einfluß der Interferenz der an der Vorder- und Rückseite der inhomogenen Schicht reflektierten Wellen; gleichzeitig steigt das Reflexionsvermögen monoton an infolge des Anwachsens von n'/n .

Benutzt man statt der exakten Lösung in diesem Spezialfall die erste Näherung, so tritt an Stelle von $p = \frac{c}{\omega} \frac{m}{A} \cdot n$ der Näherungswert $p = n$, während q seinen Wert behält. $\frac{c}{\omega} \frac{m}{A} \rightarrow 1$ ist aber gleichbedeutend mit $\frac{\lambda_0}{4\pi A} \rightarrow 0$, d. h. die Näherungsformel stimmt um so besser mit der exakten überein, je größer $\frac{d}{\lambda_0}$ wird, also bei fester Wellenlänge für hinreichend große Schichtdicken. Die Näherung versagt, wenn $\frac{\lambda_0}{4\pi A} \rightarrow 1$ geht, d. h. für

$$d \rightarrow D = \frac{\lambda_0}{4\pi} \frac{n_1 - n_2}{n_1 n_2}.$$

Diese kritische Schichtdicke D ist in normalen Fällen etwa eine Zehnerpotenz kleiner als λ_0 . Bei $d = D$ geht die exakte Lösung in die Form (21) über.

§ 4. Das Reflexionsvermögen bei einem beliebigen Verlauf des Brechungsindex in der inhomogenen Schicht

Die in der exakten Lösung des Spezialfalls von § 3 aufgetretene Fallunterscheidung ist von allgemeiner Bedeutung. Denn die Reihenentwicklung (6) verliert ihren Sinn, wenn $\frac{c}{\omega} \frac{|f_1|}{f_0} = \frac{n'}{n} \frac{\lambda}{4\pi} \rightarrow 1$ geht.

Unsere Näherung ist nur zu verwenden, wenn $\frac{\omega^2}{c^2} \frac{f_2}{f_0} \ll 1$ d. h. $\left(\frac{\lambda}{4\pi} \frac{n'}{n}\right)^2 \ll 1$, $\left(\frac{\lambda}{4\pi}\right)^2 \left|\frac{n''}{n}\right| \ll 1$ und wenn entsprechende Vorbehalte für die höheren Näherungen, also die höheren Ableitungen von n gemacht werden. Aber nach diesen Voraussetzungen gilt sie dann für beliebigen Verlauf von n in der inhomogenen Schicht.

Wir betrachten im folgenden das Reflexionsvermögen in aufeinanderfolgend höheren Näherungen.

A. Nullte Näherung

In (6) sei nur f_0 von Bedeutung, alle höheren f_i ; ($i = 1, 2, 3, \dots$) seien zu vernachlässigen. In das Reflexionsvermögen (14') gehen

über die Ausdrücke (16) nur die Werte von p und q ein, die sie an den Grenzen z_1 und z_2 der inhomogenen Schicht besitzen. Daher kann der Brechungsindex im Innern der Schicht auch stärker veränderlich sein, wenn er nur an den Grenzen das in der entsprechenden Näherung verlangte Aussehen besitzt. In nullter Näherung ist $p = n$ und $q = 0$, d. h. in (16) ist zu setzen $p_1 = n_1$,

$p_2 = n_2$, $s = \frac{\omega}{c} \int_{z_1}^{z_2} n dz$, während $q_1 = q_2 = 0$ d. h. $n_1' = n_2' = 0$ anzunehmen ist. Das Reflexionsvermögen (14') wird dann

$$(22) \quad \rho = \frac{(n_I n_2 - n_{II} n_1)^2 \cos^2 s + (n_I n_{II} - n_1 n_2)^2 \sin^2 s}{(n_I n_2 + n_{II} n_1)^2 \cos^2 s + (n_I n_{II} + n_1 n_2)^2 \sin^2 s}.$$

Man erkennt aus dieser Formel, daß in zwei Fällen das Reflexionsvermögen verschwindet, nämlich

a) wenn sowohl $\frac{n_1}{n_I} = \frac{n_{II}}{n_2}$ als auch $\cos s = 0$, d. h.

$$s = \frac{\omega}{c} \int_{z_1}^{z_2} n(z) dz = \frac{2k+1}{2} \pi \quad (k = 0, 1, \dots)$$

oder der Lichtweg $\int_{z_1}^{z_2} n(z) dz = \frac{\lambda_0}{2} (k + 1/2)$ ist (vgl. Abb. 1).

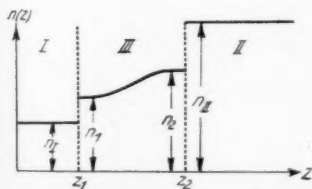


Abb. 1. Ein Verlauf des Brechungsindex, bei dem das Reflexionsvermögen verschwinden kann

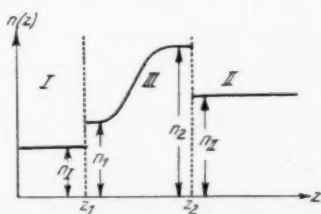


Abb. 2. Ein zweiter Verlauf des Brechungsindex, bei dem das Reflexionsvermögen verschwinden kann

b) wenn sowohl $\frac{n_2}{n_I} = \frac{n_{II}}{n_1}$ als auch $\sin s = 0$ d. h.

$$s = \frac{\omega}{c} \int_{z_1}^{z_2} n(z) dz = k \pi$$

oder der Lichtweg $\int_{z_1}^{z_2} n dz = k \cdot \frac{\lambda_0}{2}$ ist (vgl. Abb. 2).

Gl. (22) geht nebenbei für $n_1 = n_2 = n_{II}$ und $s \rightarrow 0$ in die Fresnelsche Formel bei senkrechtem Einfall

$$q = \left(\frac{n_{II} - n_I}{n_{II} + n_I} \right)^2$$

über.

B. Erste Näherung

Dabei berücksichtigen wir außer f_0 noch f_1 in der Entwicklung (6), so daß wir in die Ausdrücke (16) die Werte $p = n$ und $q = \frac{\lambda_0}{4\pi} \frac{n'}{n}$ einzusetzen haben. Wir finden dann das Reflexionsvermögen für den Fall (vgl. Abb. 3), daß sowohl der Brechungsindex selbst als auch die ersten Ableitungen an den Grenzebenen springen.

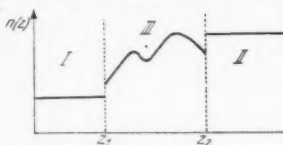


Abb. 3. Zwei Sprungstellen des Brechungsindex und seiner ersten Ableitung

Die Koeffizienten (16) werden

$$(23) \quad \begin{cases} g_1 = (n_I n_{II} - n_1 n_2)^2 + \left(\frac{\lambda_0}{4\pi} \right)^2 \left\{ n_I^2 \left(\frac{n_2'}{n_2} \right)^2 + n_{II}^2 \left(\frac{n_1'}{n_1} \right)^2 + 2 n_1' n_2' \right\} \\ \quad + \left(\frac{\lambda_0}{4\pi} \right)^4 \left(\frac{n_1' n_2'}{n_1 n_2} \right)^2, \\ \quad = g_4 - 4 n_I n_{II} n_1 n_2, \\ g_2 = (n_I n_2 - n_{II} n_1)^2 + \left(\frac{\lambda_0}{4\pi} \right)^2 \left(n_1 \frac{n_2'}{n_2} - n_2 \frac{n_1'}{n_1} \right)^2, \\ \quad = g_5 - 4 n_I n_{II} n_1 n_2, \\ g_3 = \frac{\lambda_0}{4\pi} \left\{ n_1' (n_{II}^2 - n_2^2) - n_2' (n_I^2 - n_1^2) + \left(\frac{\lambda_0}{4\pi} \right)^2 \frac{n_1' n_2'}{n_1 n_2} \left(n_1 \frac{n_2'}{n_2} - n_2 \frac{n_1'}{n_1} \right) \right\}, \\ s = \frac{2\pi}{\lambda_0} \int_{z_1}^{z_2} n(z) dz. \end{cases}$$

Wir erkennen aus diesen Ausdrücken, daß die Berücksichtigung der Sprünge der ersten Ableitung des Brechungsindex an den Grenzebenen nur Zusatzglieder der Größenordnung erster bis vierter Potenz von $\lambda_0/4\pi$ hervorrufen. In erster Potenz tritt $\lambda_0/4\pi$ nur in g_3 auf. Da das Auftreten von Nullstellen des Reflexionsvermögens nur von g_1 bzw. g_2 abhängt, wird deren Lage also nur wenig von ihrer Lage bei der nullten Näherung verschieden sein.

Aus den Ausdrücken (23) findet man für den Fall (vgl. Abb. 4), daß der Brechungsindex selbst stetig in die inhomogene Schicht übergeht ($n_1 = n_I$, $n_2 = n_{II}$), dagegen die Sprünge in der ersten Ableitung erhalten bleiben ($n'_1 \neq 0$, $n'_2 \neq 0$) folgende vereinfachte Koeffizienten:

$$g_1 = \left(\frac{\lambda_0}{4\pi}\right)^2 \frac{1}{n_1^2 n_{II}^2} \left\{ (n_1^2 n'_2 + n_{II}^2 n'_1)^2 + \left(\frac{\lambda_0}{4\pi}\right)^2 n_1'^2 n_2'^2 \right\},$$

$$= g_4 - 4 n_1^2 n_{II}^2,$$

$$g_2 = \left(\frac{\lambda_0}{4\pi}\right)^2 \frac{1}{n_1^2 n_{II}^2} (n_1^2 n'_2 - n_{II}^2 n'_1)^2 = g_5 - 4 n_1^2 n_{II}^2,$$

$$g_3 = \left(\frac{\lambda_0}{4\pi}\right)^3 \frac{n'_1 n'_2}{n_1^2 n_{II}^2} (n_1^2 n'_2 - n_{II}^2 n'_1),$$

$$s = \frac{2\pi}{\lambda_0} \int_{z_1}^{z_2} n(z) dz.$$

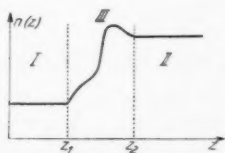


Abb. 4. Zwei Sprungstellen der ersten Ableitung des Brechungsindex

Wenn man in diesen Ausdrücken die jeweils in unserer Näherung überwiegenden Glieder berücksichtigt, wird das Reflexionsvermögen

$$(24) \quad \varrho = \left(\frac{\lambda_0}{4\pi}\right)^2 \frac{n_1^2 n_2'^2 + n_{II}^2 n_1'^2 \sin^2 s + (n_1^2 n'_2 - n_{II}^2 n'_1)^2 \cos^2 s + \frac{\lambda_0}{4\pi} n'_1 n'_2 (n_1^2 n_2' - n_{II}^2 n_1') \sin 2s}{4 n_1^4 n_{II}^4}.$$

Der Faktor $\left(\frac{\lambda_0}{4\pi}\right)^2$ in (24) bedeutet im allgemeinen eine starke Verringerung des Reflexionsvermögens zweier Sprungstellen der ersten Ableitung des Brechungsindex gegenüber zwei Sprungstellen des Brechungsindex selbst [vgl. Gl. (22)]. Das Reflexionsvermögen (24)

verschwindet, wenn sowohl $\sin s = 0$ als auch $\frac{n'_1}{n_2} = \frac{n'_I}{n_{II}^2}$ gemacht werden.

Die Reflexion einer einfachen Sprungstelle der Ableitung erhält man in Übereinstimmung mit R. Gans²⁾ aus (24), wenn man z. B. $n'_2 = 0$ wählt:

$$(25) \quad \varrho = \frac{1}{4} \left(\frac{\lambda}{4\pi}\right)^2 \left(\frac{n'_I}{n_I}\right)^2 \quad \text{mit } \lambda = \frac{\lambda_0}{n_I}.$$

C. Höhere Näherungen

Der Übergang zu höheren Näherungen ist durch die Entwicklung (6) mit (7) zusammen vorgezeichnet. Z. B. wird in 2. Näherung

$$(26) \quad p(z) = n(z) + \left(\frac{\lambda_0}{4\pi}\right)^2 \frac{1}{2n} \left\{ 3 \left(\frac{n'}{n}\right)^2 - 2 \frac{n''}{n} \right\}, \quad q(z) = \frac{\lambda_0}{4\pi} \frac{n'}{n}$$

und in 3. Näherung

$$(27) \quad \begin{cases} p(z) = n(z) + \left(\frac{\lambda_0}{4\pi}\right)^2 \frac{1}{2n} \left\{ 3 \left(\frac{n'}{n}\right)^2 - 2 \frac{n''}{n} \right\}, \\ q(z) = \frac{\lambda_0}{4\pi} \left\{ \frac{n'}{n} - \left(\frac{\lambda_0}{4\pi}\right)^2 \frac{1}{n^3} \left[\frac{n'''}{n} - \frac{6n'n''}{n^2} + \frac{6n'^3}{n^3} \right] \right\} \text{ usw.} \end{cases}$$

In höheren Näherungen treten also fortlaufend höhere Potenzen von $\lambda_0/4\pi$ in den Koeffizienten g_1 bis g_5 unserer Formel (14') für das Reflexionsvermögen auf. Außerdem treten von der 2. Näherung an

auch in $s = \frac{2\pi}{\lambda_0} \int_{z_1}^{z_2} p(z) dz$ Zusatzglieder gegenüber s in (23) auf.

Von Interesse dürfte noch das Reflexionsvermögen sein, das in 2. Näherung durch zwei Sprungstellen des zweiten Differentialquotienten des Brechungsindex ($n_1'' \neq 0$, $n_2'' \neq 0$) allein hervorgerufen wird, während der Brechungsindex selbst und seine erste Ableitung stetig in die inhomogene Schicht einlaufen ($n_1 = n_{\text{I}}$, $n_2 = n_{\text{II}}$, $n_1' = n_2' = 0$). Man erhält die Koeffizienten

$$(28) \quad \begin{cases} g_1 = \left(\frac{\lambda_0}{4\pi}\right)^4 \left\{ n_{\text{I}} \frac{n_2''}{n_{\text{II}}^2} + n_{\text{II}} \frac{n_1''}{n_{\text{I}}^2} - \left(\frac{\lambda_0}{4\pi}\right)^2 \frac{n_1'' n_2''}{n_{\text{I}}^2 n_{\text{II}}^2} \right\} = g_4 - 4 n_{\text{I}}^2 n_{\text{II}}^2, \\ g_2 = \left(\frac{\lambda_0}{4\pi}\right)^4 \left(n_{\text{I}} \frac{n_2''}{n_{\text{II}}^2} - n_{\text{II}} \frac{n_1''}{n_{\text{I}}^2} \right)^2 = g_5 - 4 n_{\text{I}}^2 n_{\text{II}}^2, \\ g_3 = 0, \quad s = \frac{2\pi}{\lambda_0} \int_{z_1}^{z_2} \left\{ n - \left(\frac{\lambda_0}{4\pi}\right)^2 \frac{n''}{n^2} \right\} dz \end{cases}$$

und unter Vernachlässigung von Gliedern mit höheren Potenzen von $\lambda_0/4\pi$ für das Reflexionsvermögen

$$(29) \quad \varrho = \left(\frac{\lambda_0}{4\pi}\right)^4 \frac{(n_{\text{I}}^3 n_2'' + n_{\text{II}}^3 n_1'')^2 \sin^2 s + (n_{\text{I}}^3 n_2'' - n_{\text{II}}^3 n_1'')^2 \cos^2 s}{4 n_{\text{I}}^6 n_{\text{II}}^6}.$$

Dieses Reflexionsvermögen verschwindet, wenn sowohl $\sin s = 0$ als auch $\frac{n_1''}{n_2''} = \left(\frac{n_{\text{I}}}{n_{\text{II}}}\right)^3$ werden. Das Reflexionsvermögen einer einfachen

Sprungstelle der zweiten Ableitung des Brechungsindex erhält man daraus durch Nullsetzen von n_2'' :

$$\rho = \frac{1}{4} \left(\frac{\lambda}{4\pi} \right)^4 \left(\frac{n_1''}{n_1} \right)^2.$$

Bei analoger Vernachlässigung von Gliedern mit höheren Potenzen von $\lambda_0/4\pi$ ergibt sich das Reflexionsvermögen einer inhomogenen Schicht, an deren Eingang und Ausgang sich je eine Sprungstelle des k -Differentialquotienten des Brechungsindex

$$\left(\frac{d^k n}{dz^k} \right)_{z=z_1} = n_1^{(k)}, \quad \left(\frac{d^k n}{dz^k} \right)_{z=z_2} = n_2^{(k)}$$

befindet, sonst aber alle niedrigeren Differentialquotienten stetig übergehen, zu

$$\rho = \frac{1}{4} \left(\frac{\lambda_0}{4\pi} \right)^{2k} \frac{(n_I^{k+1} n_2^{(k)} + n_{II}^{k+1} n_1^{(k)})^2 \sin^2 s + (n_I^{k+1} n_2^{(k)} - n_{II}^{k+1} n_1^{(k)})^2 \cos^2 s}{(n_I n_{II})^{2(k+1)}}$$

und für eine einfache Sprungstelle des k ten Differentialquotienten gilt

$$\rho = \frac{1}{4} \left(\frac{\lambda}{4\pi} \right)^{2k} \left(\frac{n_1^{(k)}}{n_I} \right)^2.$$

Für ein inhomogenes Medium, dessen Brechungsindex selbst stetig und in allen Ableitungen stetig von $n(-\infty) = n_I$ nach $n(+\infty) = n_{II}$ übergeht, gibt das angewandte Verfahren keine Reflexion. Diese tritt nur an Sprungstellen des Brechungsindex oder an Sprungstellen einer seiner Ableitungen auf.

§ 5. Vergleich mit dem Reflexionsvermögen einer homogenen Platte, die in zwei homogene Medien anderer Brechungsindizes eingebettet ist

Die allgemeine Reflexionsformel (14') läßt sich auch folgendermaßen schreiben

$$(33) \quad \rho = 1 - \frac{4 n_I n_{II} - p_1 p_2}{g_5 + (g_4 - g_5) \sin^2 s + g_3 \sin 2s}.$$

Eine homogene Schicht des Brechungsindex \bar{n} zwischen zwei homogenen Medien der Brechungsindizes n_I und n_{II} hat das Reflexionsvermögen

$$(34) \quad \rho = 1 - \frac{4 n_I n_{II} \bar{n}^2}{\bar{n}^2 (n_I + n_{II})^2 + (n_I^2 - \bar{n}^2) (n_{II}^2 - \bar{n}^2) \sin^2 s}.$$

Eine Formel, in der wie in (34) das Glied mit $\sin 2s$ nicht auftritt, entsteht aus dem allgemeineren Fall (33), wenn das eingelagerte Übergangsmedium zwar inhomogen ist, aber an den Grenzebenen

nur eine Unstetigkeit der *nullten* Ableitung des Brechungsindex aufweist; vgl. Abb. 1 und 2

$$(n_I \neq n_1, n_2 \neq n_{II}, n'_1 = n''_1 = \dots = n'_2 = n''_2 = \dots = 0).$$

Dann ist

$$\rho = 1 - \frac{4 n_I n_{II} n_1 n_2}{(n_I n_2 + n_{II} n_1)^2 + (n_I^2 - n_1^2)(n_{II}^2 - n_2^2) \sin^2 s}.$$

Demnach stellt die von G. Bauer³⁾ vorgenommene Vereinfachung seiner Gl. (12), die neuerdings von H. Schröder⁴⁾ diskutiert wurde, den Übergang zu diesem Sonderfall dar. Der Übergang von n_1 nach n_2 in der inhomogenen Schicht muß außerdem hinreichend langsam erfolgen. Sonst wird das Glied mit $\sin 2s$ immer vorhanden sein. Es kann nur noch „zufällig“ verschwinden, wenn die Brechungsindizes und ihre Ableitungen an den Schichtgrenzen gerade so gewählt werden, daß g_s in (16) Null wird.

Herrn Prof. Dr. M. Czerny und Herrn Doz. Dr. H. Dänzer sind wir für ihre Ermunterung zu dieser Arbeit dankbar.

Literatur

- 1) M. Schlick, Über die Reflexion des Lichtes in einer inhomogenen Schicht, Diss. Berlin 1904.
- 2) R. Gans, Ann. d. Phys. [4] 47. S. 709. 1915.
- 3) G. Bauer, Ann. d. Phys. [5] 19. S. 434. 1934.
- 4) H. Schröder, Ann. d. Phys. [5] 39. S. 55. 1941.
- 5) G. Wentzel, Ztschr. f. Phys. 38. S. 518. 1926; H. A. Kramers, Ztschr. f. Phys. 39. S. 828. 1926; L. Brillouin, C. R. 183. S. 24. 1926; E. G. Kemble, Phys. Rev. 48. S. 549. 1935.

Frankfurt a. M., Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 12. April 1941)

**Die Berechnung des Feldverlaufs
in einem ultrahochfrequenzdurchfluteten System
konzentrischer Zylinder komplexer Leitfähigkeit**

Von R. Stachowiack

Mitteilung aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Biophysik, Frankfurt a. M.

(Mit 1 Abbildung)

Die Ermittlung der Feldverteilung in ultrahochfrequente Spannungen führenden Anordnungen ist für viele Fragen von Wichtigkeit. Sie ist gleichzeitig durch einen besonderen Umstand gegenüber der gleichen Problemstellung in der Niederfrequenztechnik prinzipiell verwickelter, nämlich dadurch, daß die mit dem Feld verbundene Strömung nicht rein dielektrischen oder Leitungscharakter hat, sondern komplex ist, d. h. es entsteht eine Feldverteilung unter gleichzeitiger Einwirkung des Leitungs- und des Verschiebungsstromes.

Neben physikalischen und technischen Fragen existieren vor allem in der Biophysik eine Reihe von Problemen, bei denen die Kenntnis solcher Feldverteilungen in ultrahochfrequenzdurchströmten Objekten komplexer Leitfähigkeit von Wichtigkeit ist. Es ist das der Problemkreis, der sich mit der Aufklärung des Wirkungsmechanismus der Ultrakurzwellen auf den lebenden Organismus (Ultrakurzwellentherapie) befaßt. Und zwar sind es sowohl makroskopische wie auch Anordnungen in der Mikrostruktur des Gewebes, deren nähere Untersuchung hier von Interesse ist. Erstere sind gegeben in der Vielfachschichtung, die ein durchfluteter Körperabschnitt in seinem Aufbau aus Haut, Unterhautfett- und Muskelgewebe, Blut, Knochen usw. darstellt; letztere sind gegeben in der Zell- und Faserstruktur des Gewebes. Für beide Fälle erscheint angesichts des verwickelten, geometrisch unregelmäßigen Aufbaues des biologischen Objektes die rechnerische Ermittlung solcher Feldverteilungen im allgemeinen sehr erschwert. Doch lassen sich immerhin gewisse einfache Anordnungen in grober Näherung auf geometrisch einfache Elemente zurückführen, die dann einer rechnerischen Behandlung zugänglich sind. Im folgenden ist eine solche rechnerische Behandlung einer einfachen Anordnung durchgeführt, und zwar handelt es sich um zwei lange konzentrische Zylinder im ursprünglich homogenen Feld, wobei drei verschiedene komplexe Leitfähigkeiten vorliegen.

Die Betrachtung knüpft an den Spezialfall des langen Vollzylinders an, den Krasny-Ergen¹⁾ für Ultrahochfrequenz auf potential-theoretischem Wege ausgewertet und hierbei quantitativ die Möglichkeit des Auftretens von zusätzlichen Drehfeldern erwiesen hat.

Das innere Potential hat die Form

$$\varphi_i = -F \cdot x,$$

dagegen ist das äußere Feld

$$\varphi_a = -x - G \cdot \frac{R^2 \cdot x}{r^2} \rightarrow -x \quad \text{für} \quad |x| \rightarrow \infty.$$

Hierin ist x die Koordinate vom Mittelpunkt des Zylinders vom Radius R in Richtung der ursprünglichen Feldstärke, deren Betrag auf 1 normiert ist; r ist die Polarkoordinate. Die aus den Randbedingungen berechenbaren Konstanten F und G enthalten die äußere und innere spezifische komplexe Leitfähigkeit k_a bzw. k_i :

$$F = \frac{2k_a}{k_a + k_i}, \quad G = \frac{k_a - k_i}{k_a + k_i}.$$

Die Komponenten der äußeren Feldstärke sind also im allgemeinen nicht in gleicher Phase (zusätzliche Drehfelder).

Im folgenden soll der Fall zweier konzentrischer langer Zylinderkörper im ursprünglich homogenen Feld, die theoretische Ersatzmöglichkeit durch einen homogenen Vollzylinder und zuletzt ein therapeutisches Anwendungsbeispiel gebracht werden.

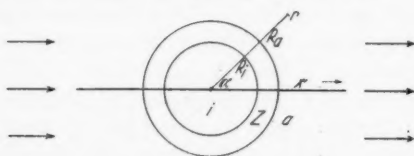


Abb. 1. Schema des Systems konzentrischer Zylinder komplexer Leitfähigkeit

Wir haben hier zu unterscheiden (vgl. Abb. 1) zwischen einem Innenraum i , einem Zwischenraum z und einem Außenraum a ; φ , k , x und r sollen die oben angegebenen Bedeutungen haben. $x = r \cdot \cos \alpha$.

$$\text{Das Querschnittsverhältnis } \vartheta = \frac{R_i^2}{R_a^2} \leq 1.$$

Nun können in Analogie zum Vollzylinderproblem plausible Ansätze betreffs der Form der Potentiale gemacht werden. Die

1) W. Krasny-Ergen, HF-Techn. u. El.-Ak. 49. S. 195. 1937.

Konstanten werden aus den Randbedingungen berechnet und zur Kontrolle überbestimmt. Die Ansätze sind folgende:

Durch die konzentrische Einfügung des Innenzylinders in den äußeren Zylinder, der sonst ein homogenes Feld aufweisen würde, entsteht im Innenzylinder auch eines dieser Art:

$$-\varphi_i = A \cdot x.$$

Dagegen kann das Zwischenfeld nicht allein aus einem neuen homogenen Feld bestehen, sondern hat ähnlich wie das Außenfeld eines einfachen Zylinders die Form

$$-\varphi_s = B \cdot x + \frac{C \cdot R_i^2 \cdot x}{r^2}.$$

Das äußere Feld ist formal sogar genau das gleiche wie beim homogenen Vollzylinder

$$-\varphi_a = x + D \frac{R_a^2 \cdot x}{r^2} \rightarrow x \text{ für } |x| \rightarrow \infty.$$

Die Konstanten A , B , C und D dieser 3 Ansätze werden an den beiden Grensradien R_i und R_a nun aus den Anschlußbedingungen bestimmt bzw. überbestimmt erstens für die Potentiale, zweitens für die senkrechten Stromkomponenten und drittens zur Kontrolle für die Parallelkomponenten der Feldstärken. Die ersten und dritten Bedingungenpaare sollen gleiche Ergebnisse bringen.

$$\begin{aligned} \varphi_i(R_i) &= \varphi_s(R_i); & \varphi_s(R_a) &= \varphi_a(R_a), \\ k_i \frac{\partial \varphi_i(R_i)}{\partial r} &= k_s \frac{\partial \varphi_s(R_i)}{\partial r}; & k_s \frac{\partial \varphi_s(R_a)}{\partial r} &= k_a \frac{\partial \varphi_a(R_a)}{\partial r}; \\ \frac{\partial \varphi_i(R_i)}{\partial \alpha} &= \frac{\partial \varphi_s(R_i)}{\partial \alpha}; & \frac{\partial \varphi_s(R_a)}{\partial \alpha} &= \frac{\partial \varphi_a(R_a)}{\partial \alpha}. \end{aligned}$$

Durch Einführung der 3 φ -Ansätze gewinnt man in der Tat für A , B , C und D 4 Bestimmungsgleichungen und 2 Überbestimmungen. Die erste und die dritte Zeile ergeben dabei, wie gefordert, die gleichen Bedingungen.

$$\begin{aligned} A &= B + C \\ B - C \vartheta &= 1 + D \\ k_i \cdot A &= k_s (B - C) \\ k_s (B - C \vartheta) &= k_a (1 - D) \end{aligned}$$

Durch einfache Auflösung erhält man

$$\begin{aligned} A &= 4k_s k_i / \text{Nenner}, \\ B &= 2k_a (k_s + k_i) / \text{Nenner}, \\ C &= 2k_a (k_s - k_i) / \text{Nenner}, \\ D &= (k_a - k_s) \cdot (k_s + k_i) + \vartheta \cdot (k_a + k_s) \cdot (k_s - k_i) / \text{Nenner}, \\ \text{Nenner} &= (k_a + k_s) \cdot (k_s + k_i) + \vartheta (k_a - k_s) \cdot (k_s - k_i). \end{aligned}$$

Aus den Formeln ist ersichtlich das elektrische Zusammenwirken von 3 komplexen Leitfähigkeiten, die auf 2 konzentrische Zylinder und den Außenraum verteilt sind.

In bezug auf die Wirkung im Außenraum kann der Doppelzylinder durch einen homogenen Vollzylinder ersetzt werden, dessen äquivalente Leitfähigkeit k_a sich durch Vergleich der 2 Konstanten D bezogen auf den allgemeinen und auf den speziellen Fall

$$D = \frac{k_a - k_a}{k_a + k_a}$$

leicht ermitteln läßt:

$$k_a = k_s \frac{(1 - \vartheta) k_s + (1 + \vartheta) k_i}{(1 + \vartheta) k_s + (1 - \vartheta) k_i};$$

k_a hängt also nur von ϑ , k_s und k_i ab.

Als Anwendungsbeispiel aus der Ultrahochfrequenztherapie wählen wir den Röhrenknochen. Es interessiert uns Feld und Erwärmung im Knochenmark und in der den Knochen weithin umgebenden Muskulatur bei „ursprünglich“ homogenen Feld. Auch soll die äquivalente komplexe Leitfähigkeit des Knochens als ganzes in irgendeinem Außenraum betrachtet werden¹⁾.

Den Berechnungen sind die in der Tab. 1 aufgeführten elektrischen Konstanten der Gewebe zugrunde gelegt. Setzt man diese Werte in die oben hergeleiteten Gleichungen ein, so ergeben sich die komplexen Feldkonstanten (Betrag und Phase). Für Muskulatur und Knochenmark sind diese, sowie die Nutzleistungen in Tab. 2 aufgeführt. Es ist dabei für die ursprüngliche Feldstärke der Betrag 1 V/cm angesetzt.

Es ergibt sich also, daß, obwohl die Leitfähigkeit des Knochenmarks nur $1/32$ von der der Muskulatur ausmacht, die Erwärmung im Knochenmark nur auf etwa $1/10$ der der Muskulatur absinkt, ein Umstand, der seine Erklärung in der höheren, noch dazu nach quadratischem Gesetz wirksamen Feldstärke findet.

Berechnet man auf Grund der hergeleiteten Formeln für einen homogenen Vollzylinder niederer DK. ohne Leitfähigkeit die Feldkonstante D , so ergibt sich ein mit dem in der Tab. 2 nahezu gleicher Wert (etwa 1). Damit ist bewiesen, daß die Wirkung des Röhrenknochens auf die Feldverteilung in der Muskulatur nahezu die gleiche ist, wie die eines isolierenden Vollknochens oder sonstigen sehr schlechten Leiters niederer DK.

1) Das Problem ist idealisiert. Die natürliche Einlagerung des Röhrenknochens in die Muskulatur und insbesondere die üblichen Elektrodenanwendungen bringen Feldabweichungen. Weit distanzierte Schliephakelektroden dürften den Idealfall einigermaßen verwirklichen.

Tabelle 1
($f = 50 \text{ MHz}$ und $\vartheta = 0,5$)

Biologischer Körper	Muskulatur	Knochenmantel	Knochenmark
Leitfähigkeit in $mS \cdot cm^{-1}$ }	8,0 *)	klein gegen 0,2	0,25 **)
DK.	90 **)	etwa 8 ***)	8 **)
kap. Leitfähigkeit in $mS \cdot cm^{-1}$ }	2,5	etwa 0,22	0,22

*) B. Rajewsky, Ergebnisse der biophysik. Forschung I, Thieme Leipzig (1938).

**) K. Osswald, HF-Techn. u. El.-Ak. 49. S. 40. 1937.

***) Landolt-Börnstein, Springer, Berlin S. 1043. 1923, Unter Ca-Verbindungen.

Tabelle 2

Feldkonstanten	D (Muskulatur)	A (Knochenmark)
{ abs. Betrag	0,97	1,9
{ Phasenwinkel	-3°	$+15^\circ$
Nutzleistung mW/cm^2	$\rightarrow 8$	0,9

Als ein besonders eigenartiges Auswertungsergebnis findet man bei der Berechnung der äquivalenten Leitfähigkeit des Röhrenknochens

$$k_a = -0,10 + 0,25j = +0,27e^{+j\gamma}; (\neq \gamma = 113^\circ)$$

in bezug auf einen Außenraum. Hierin ist die negative Verlustkomponente natürlich nur als rechnerische Größe zu betrachten, die sich nur auf das (äußere) Feld verzerrend auswirkt. Die Erwärmungen sind aber bekanntlich abhängig von den örtlichen spezifischen Ohmschen Leitfähigkeiten.

Zusammenfassung

Zusammenfassend ist zu sagen, daß die obige Ableitung und das numerisch ausgewertete Beispiel zeigen, daß die theoretische Weiterführung des von Krassny-Ergen untersuchten Falles von in ein Medium eingebetteten homogenen Zylindern auf geschichtete Zylinder analytisch durchführbar ist und Aufschluß über die Energieverteilung für ein praktisch wichtiges System zu liefern vermag. Es ergibt sich dabei, daß die Feldverteilung im Außenraum (Muskulatur) bei einem geschichteten Zylinder (Röhrenknochen) etwa die gleiche ist wie bei einem Vollzylinder. Die Nutzleistung im Knochenmark ist infolge der erhöhten inneren Feldstärke relativ groß. Die

den oben behandelten ähnlichen Verhältnisse sind in mannigfacher Form überall bei der Ultrahochfrequenzdurchflutung biologischer Körper im Spiele, und zwar nicht nur in den makroskopischen Schichtungen verschiedener Gewebe, sondern ebenso auch in der Mikrostruktur, z. B. in den schlecht leitenden Formelementen (Membranen) der einzelnen Zelle. All diese Fälle sind allerdings aus den eingangs genannten Gründen einer rechnerischen Erfassung sehr schwer zugänglich. Hier besteht nur die Möglichkeit der direkten Messung, z. B. der unmittelbaren Erwärmungsmessung [vgl. etwa die Messungen von A. Steinhäuser¹⁾], oder mittels Sonde in einem hinsichtlich geometrischer Gestalt, DK. und Leitfähigkeit identisch nachgebildeten Modell. Über solche Messungen ist a. a. O. [H. Schaefer und R. Stachowiak²⁾] berichtet worden.

1) A. Steinhäuser, *Strahlentherapie* **68**. S. 79. 1940.

2) H. Schaefer u. R. Stachowiak, *Ztschr. f. techn. Phys.* **21**. S. 367. 1940.

Frankfurt a. M.

(Eingegangen 22. April 1941)

r
r
-
r,
n
n
er
l-
t-
e-
er
9]

40.